

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-192884
(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl. C08L 67/04
B29C 45/73
B29C 45/78
C08J 5/00
C08K 3/18
C08K 3/34
C08K 5/098
C08K 5/1575
C08K 5/521
// B29K 67:00

(21) Application number : 2001-400253

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK
TOYOTA MOTOR CORP

(22) Date of filing : 28.12.2001

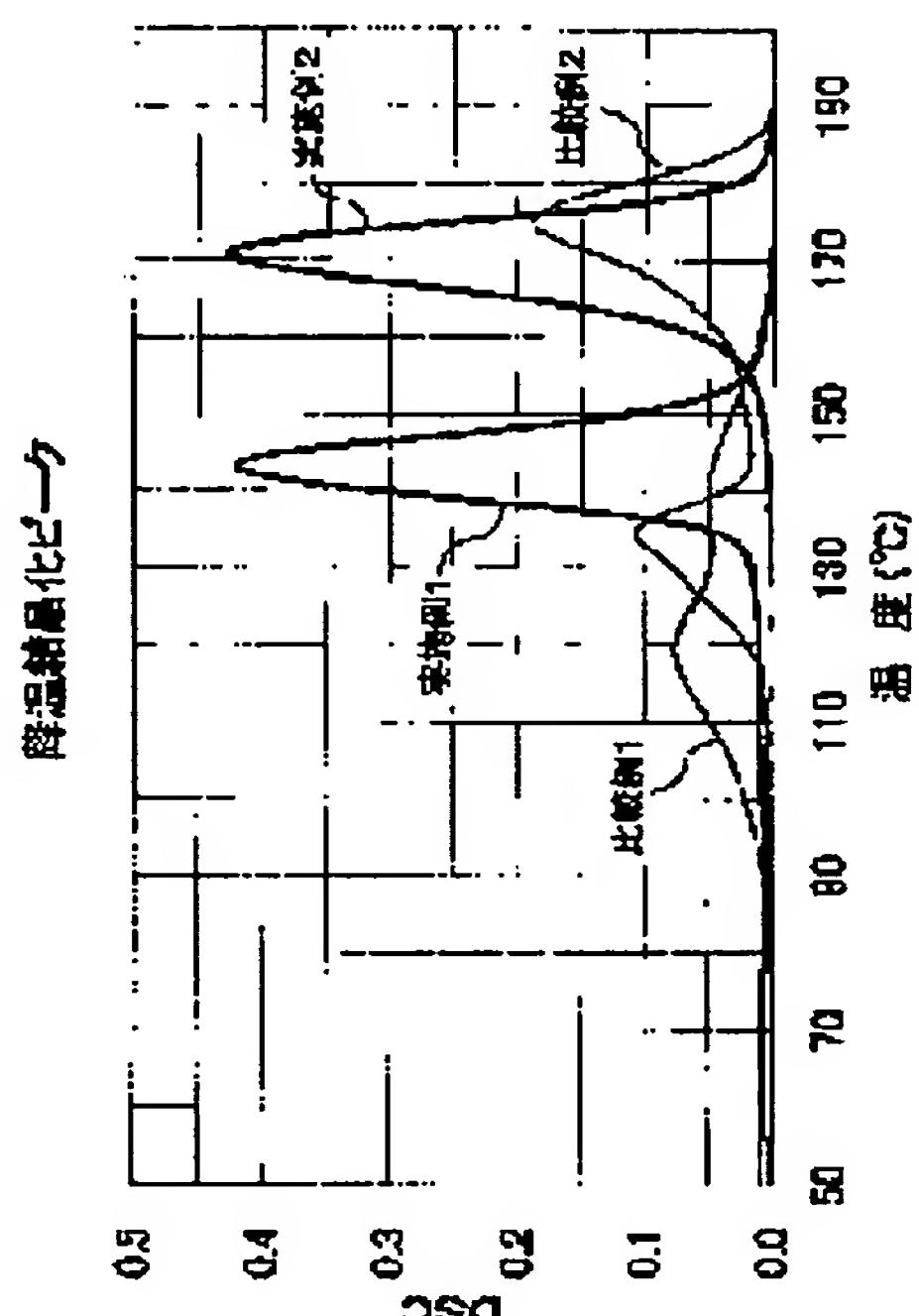
(72)Inventor : NAKAZAWA KENJI
HIDA ETSUO
KONO TOSHINORI
KANAMORI KENJI
URAYAMA YUJI
OKUYAMA HISATSU

(54) POLYLACTIC ACID-BASED POLYMER COMPOSITION, MOLDED ARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING THE MOLDED ARTICLE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polylactic acid-based stereo complex polymer composition from which a molded article excellent in heat resistance and impact resistance is obtained in good moldability and a heat-resistant polylactic acid-based polymer molded article from the polymer composition and provide a method for producing the molded article.

SOLUTION: This polylactic acid-based polymer composition comprises (A) 100 pts.wt. polymer consisting mainly of a poly-L-lactic acid mainly composed of L-lactic acid and a poly-D-lactic acid mainly composed of D-lactic acid and capable of forming a stereo complex and (B) 0.01-5.0 pts.wt. phosphate metal salt as a nucleating agent. The method for producing the molded article comprises melting the polylactic acid-based polymer composition, filling the polymer composition into a mold of a molding machine in which the molding temperature is set to a range not higher than the melting point and not lower than the glass transition temperature both in DSC and molding the polymer composition while crystallizing the polymer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] . 26.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polylactic acid system polymer constituent which contains the phosphoric ester metal salt (B) 0.01 - the 5.0 weight sections in the (Polymer A) 100 weight section which uses as a principal component the polylactic acid which consists of Pori L-lactic acid which uses L-lactic acid as a principal component, and a Pori D-lactic acid which uses D-lactic acid as a principal component, and in which stereo complex formation is possible as a crystalline-nucleus agent.

[Claim 2] Furthermore, the polylactic acid system polymer constituent according to claim 1 which contains more than the water magnesium silicate 0.1 weight section as a crystalline-nucleus agent.

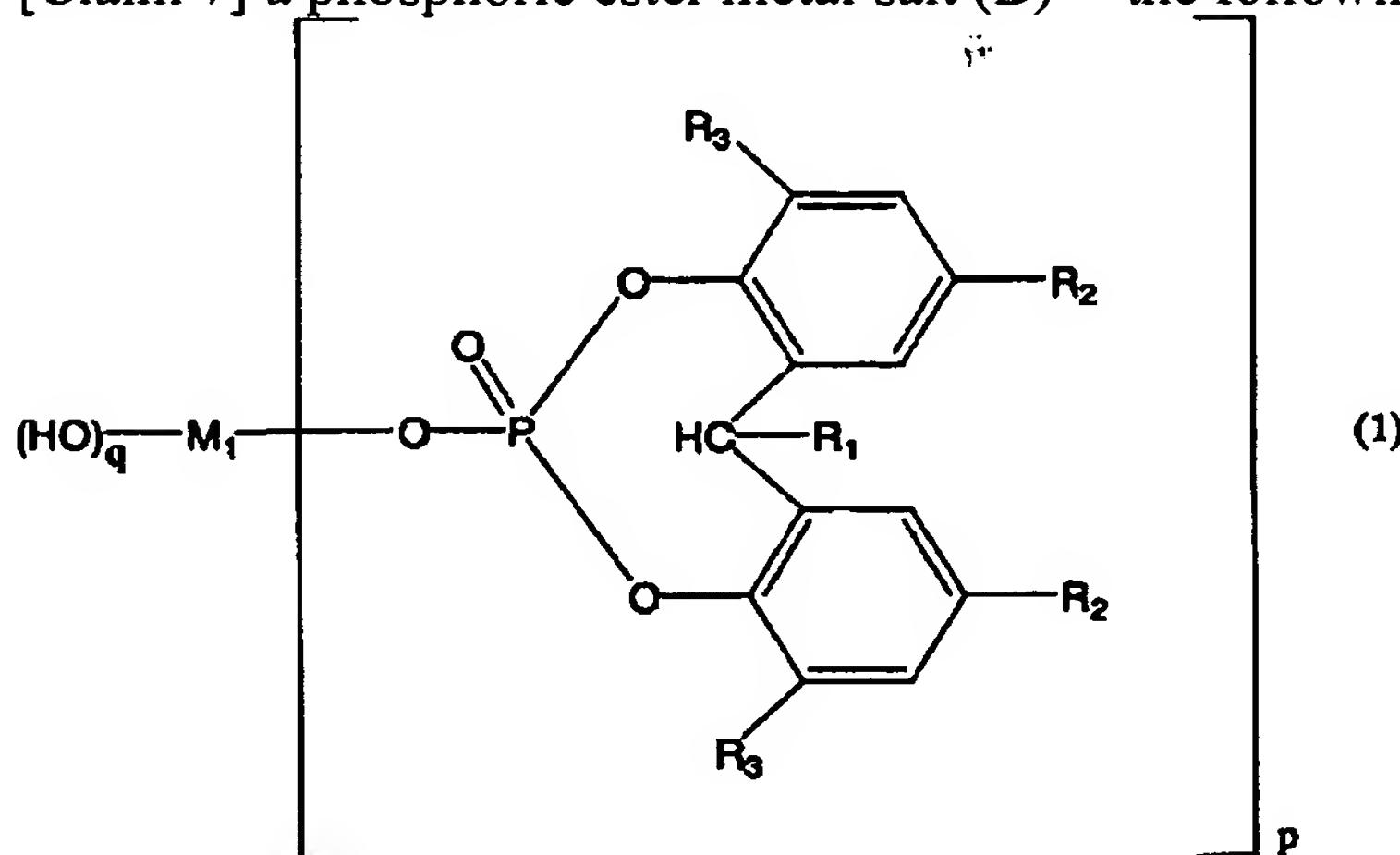
[Claim 3] The Pori L-lactic acid which uses L-lactic acid as a principal component 70-100 mol % of L-lactic acid units, It is constituted by D-lactic-acid unit and/or 0-30 mol % of copolymerization component units other than a lactic acid. And/ Or the Pori D-lactic acid which uses D-lactic acid as a principal component is a polylactic acid system polymer constituent according to claim 1 or 2 constituted by 70 - 100% [of D-lactic-acid units], and L-lactic acid unit and/or 0-30 mol [of copolymerization component units other than a lactic acid] %.

[Claim 4] The weight average molecular weight of the Pori D-lactic acid which the weight average molecular weight of the Pori L-lactic acid which uses L-lactic acid as a principal component is 50,000-500,000, and/or uses D-lactic acid as a principal component is a polylactic acid system polymer constituent given in any 1 term of the claims 1-3 which are 50,000-500,000.

[Claim 5] A polylactic acid system polymer constituent given in any 1 term of the claims 1-4 the range of whose mixed weight ratios of said Pori L-lactic acid and said Pori D-lactic acid is (L):(D)=10:90-90:10.

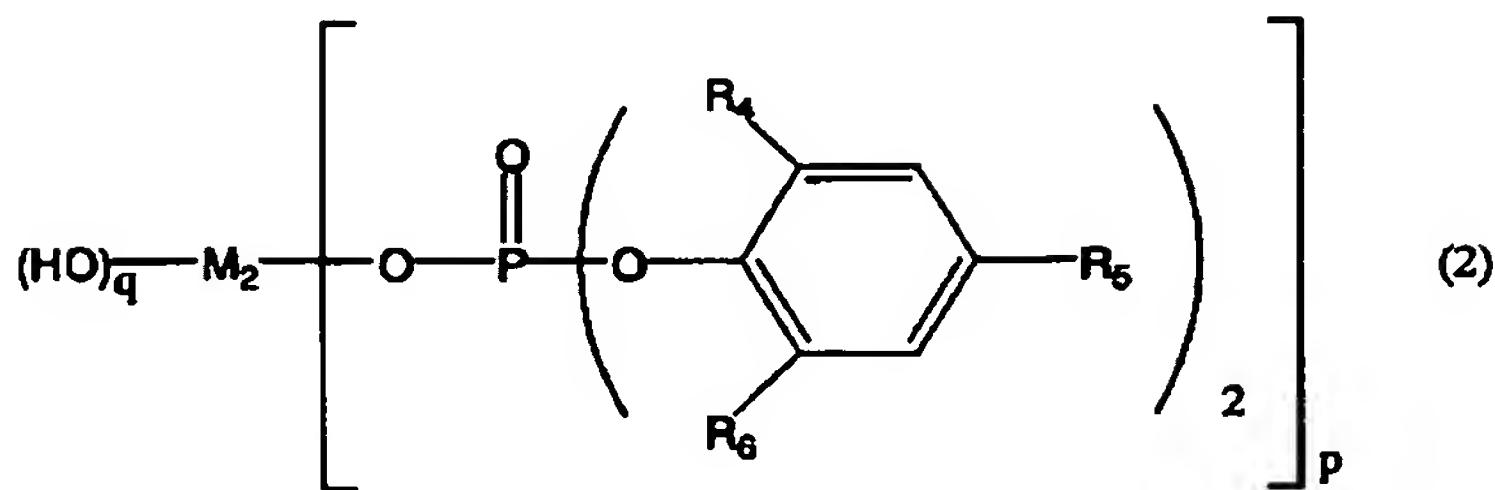
[Claim 6] A polylactic acid system polymer constituent given in any 1 term of the claims 1-5 whose mean particle diameter of a water magnesium silicate (talc) is 10 micrometers or less.

[Claim 7] a phosphoric ester metal salt (B) -- the following general formula (1) or (2): -- [Formula 1]



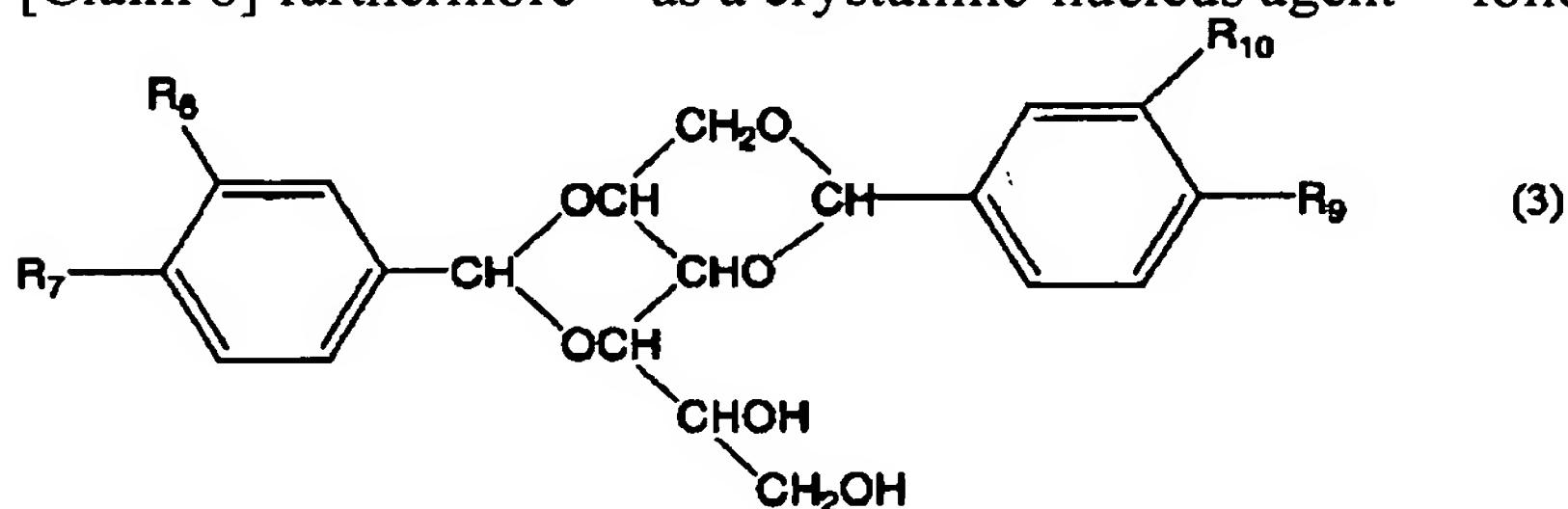
(In a formula (1), R1 expresses the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4. R2 and R3) Or may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-12 is expressed, respectively. the same -- M1 an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, a zinc atom, or an aluminum atom -- expressing -- p -- 1 or 2 -- expressing -- q -- M1 When it is an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, or a zinc atom, 0 is expressed, and when M1 is an aluminum atom, 1 or 2 is expressed.

[Formula 2]



(In a formula (2) R4, R5, and R6) Or may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-12 is expressed, respectively. the same -- M2 an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, a zinc atom, or an aluminum atom -- expressing -- p -- 1 or 2 -- expressing -- q -- M2 the time of being an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, or a zinc atom -- 0 -- expressing -- M2 When it is an aluminum atom, 1 or 2 is expressed. A polylactic acid system polymer constituent given in any 1 term of the claims 1-6 containing at least one sort of an aromatic series organophosphate metal salt expressed.

[Claim 8] furthermore -- as a crystalline-nucleus agent -- following general formula (3): -- [Formula 3]



in a formula (3), R7 and R8 are the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4 is expressed, respectively. However, R7 And R8 At least one side expresses the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4. R9 and R10 is the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4 is expressed, respectively. However, R9 And at least one side of R10 expresses the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4. Polylactic acid system polymer constituent given in any 1 term of the claims 1-7 containing at least one sort chosen from the JIBEN zylidene sorbitol compound, the basic inorganic aluminium compound, and aliphatic-carboxylic-acid metal salt which are expressed.

[Claim 9] The polylactic acid system polymer constituent according to claim 8 whose basic inorganic aluminium compound is at least one sort chosen from an aluminum hydroxide, an aluminum oxide, aluminum carbonate, or a hydrotalcite compound.

[Claim 10] A hydrotalcite compound is following general formula (4): $Lia Znb Mg c Ald. (OH) a+2b+2c+3d-2CO_3$ and nH_2O (4)

(-- in 0-3.0c, 0.1-6.0d show [a / 0-5.0b] 1.0-8.0 among a formula, and n shows 0-30.) -- polylactic acid system polymer constituent according to claim 9 which is a compound expressed.

[Claim 11] A polylactic acid system polymer constituent given in any 1 term of the claims 1-10 in which the polymer (A) in which stereo complex formation is possible contains aliphatic series polyester other than polylactic acid.

[Claim 12] Heat-resistant polylactic acid system polymer mold goods which fabricated the polylactic acid system polymer constituent of a publication in any 1 term of the claims 1-11, and were obtained.

[Claim 13] The manufacture approach of the heat-resistant polylactic acid system polymer mold goods which fuse the polylactic acid system polymer constituent of a publication in any 1 term of the claims 1-11, and are characterized by fabricating filling up the metal mold of the making machine by which a temperature setup was carried out, and crystallizing the range more than the below melting point glass transition temperature in a scanning differential calorimeter (DSC).

[Claim 14] The manufacture approach of heat-resistant polylactic acid system polymer mold goods according to claim 13 that a temperature setup of the die temperature is carried out in the range beyond the below crystallization initiation temperature crystallization termination temperature in a scanning differential calorimeter (DSC).

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the heat-resistant mold goods obtained from the polylactic acid system stereo complex polymer constituent and this polymer constituent with which the mold goods which are excellent in thermal resistance or shock resistance are obtained with a sufficient moldability. Furthermore, this invention relates to the manufacture approach of heat-resistant polylactic acid system polymer mold goods.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, from the standpoint of natural environment protection, the biodegradability polymer decomposed in natural environment and its mold goods are called for, and research of spontaneous decomposition nature resin, such as aliphatic series polyester, is done actively. Especially a lactic-acid system polymer has the melting point fully as high as 140-180 degrees C, and since it moreover excels in transparency, it is expected very much as a cast which employed wrapping and transparency efficiently.

[0003] However, although the container by injection molding of a lactic-acid system polymer etc. is excellent in rigidity, thermal resistance is low, or both thermal resistance and shock resistance are low, for example, in the container, boiling water or a microwave oven cannot be used, but the application is limited. [0004] In having thermal resistance, die cooling needed to be made into long duration at the time of fabrication, or annealing treatment of the mold goods needed to be carried out after shaping, and it needed to crystallize to altitude. However, the cooling process of the long duration at the time of shaping is not practical, crystallization tends to become inadequate, and post-crystallization by annealing has the fault which is easy to transform in the process which mold goods crystallize.

[0005] As an approach of gathering a crystallization rate, in order to promote crystallization of polyethylene terephthalate (PET), adding all the aromatic polyester impalpable powder that makes a terephthalic acid and resorcinol the main configuration units as a crystalline-nucleus agent is indicated by JP,60-86156,A. Thus, the approach of adding the nucleating additive for promoting crystallization is learned.

[0006] JP,5-70696,A, the Patent Publication Heisei No. 504731 [four to] official report (WO No. 90/01521 official report), a U.S. Pat. No. 5180765 number specification, the Patent Publication Heisei No. 504799 [six to] official report, JP,4-220456,A public relations, and JP,2001-226571,A are mentioned as an example which adds such an additive to the polymer which has biodegradability on the other hand.

[0007] Mixing a calcium carbonate with a mean particle diameter of 20 micrometers or less and talc 10 to 40% by the weight ratio as an ingredient of the container made from plastics to Polly 3-hydroxy butyrate / Polly 3-hydroxy BARIRETO copolymer, the poly caprolactone, or a biodegradable plastic like polylactic acid is indicated by JP,5-70696,A. However, this technique promotes decomposition of the biodegradable plastic after abandonment by addition of a lot of inorganic bulking agents, crystallizes a polymer, and does not raise thermal resistance.

[0008] In the Patent Publication Heisei No. 504731 [four to] official report (WO No. 90/01521 official report) By addition of the silica to lactide thermoplastics, and a bulking agent of an inorganic compound like a kaolinite Changing the property of a degree of hardness, reinforcement, and temperature resistance is indicated. In the example When 5 % of the weight of calcium lactates is blended for 5 minutes with a heating roller with a temperature of 170 degrees C as a nucleating additive to L and DL-lactide copolymer, it is indicated that the sheet has rigidity and reinforcement, and has bloomed cloudy, and degree of crystallinity increased.

[0009] Although injection molding was carried out to the Patent Publication Heisei No. 504799 [six to]

official report with the mold which the lactate and the benzoate are indicated as a nucleating additive, blended 1% of calcium lactate with the example at the poly lactide copolymer, and was held at about 85 degrees C by the residence time for 2 minutes, since crystallization is inadequate, the example which carried out annealing at about 110-135 degrees C into the mold further is indicated.

[0010] Although injection molding was actually tried as a nucleating additive to the lactic-acid system polymer at JP,8-193165,A using usual talc, the silica, the calcium lactate, etc., since molding is weak, the moldings which can be equal to practical use cannot be obtained slow [a crystallization rate]. Therefore, even if it uses such a lactic-acid system polymer for general injection molding, blow molding, and compression molding using usual talc, a silica, etc., a crystallization rate is slow, and the practical use thermal resistance of the moldings obtained is indicated that an application side has constraint with 100 degrees C or less since it is low and shock resistance is not strong, either.

[0011] By adding polyglycolic acid and its derivative to a Pori L-lactide etc. as a nucleating additive, and raising a crystallization rate, injection molding cycle time amount is shortened in JP,4-220456,A, and having the outstanding mechanical property is indicated. As an example of injection molding, as for the crystallization temperature in the case of having no nucleating additive, 45.5% is illustrated by nucleating additive addition 22.6% in cooldown delay 60 seconds. However, according to JP,8-193165,A, the place which tried injection molding without actually putting a nucleating additive into a lactic-acid system polymer, and a die temperature which is indicated by JP,4-220456,A are indicated to have not been unable to fabricate on the conditions more than glass transition temperature.

[0012] Stereoregular polymer is not indicated although adding the nucleating agent of a phosphoric ester metal salt system to polylactic acid is indicated by JP,2001-226571,A.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention solves the problem of the above-mentioned conventional technique, and the mold goods which are excellent in thermal resistance and shock resistance are to offer the polylactic acid system stereo complex polymer constituent obtained with a sufficient moldability. Moreover, the purpose of this invention is to offer the mold goods which are excellent in the thermal resistance and shock resistance which consist of said polymer constituent. Furthermore, the purpose of this invention is to offer the approach of manufacturing the polylactic acid system polymer mold goods which are excellent in thermal resistance and shock resistance from said polymer constituent.

[0014]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly, by using a phosphoric ester metal salt for the polymer which uses polylactic acid as a principal component and in which stereo complex formation is possible as a crystalline-nucleus agent, and in addition using a water magnesium silicate (talc) for it as a crystalline-nucleus agent still more preferably, this invention persons find out that the above-mentioned purpose can be attained, and came to complete this invention.

[0015] That is, this invention is a polylactic acid system polymer constituent which contains at least one sort of phosphoric ester metal salts (B) 0.01 - the 5.0 weight sections in the (Polymer A) 100 weight section which uses as a principal component the polylactic acid which consists of Pori L-lactic acid which uses L-lactic acid as a principal component, and a Pori D-lactic acid which uses D-lactic acid as a principal component, and in which stereo complex formation is possible.

[0016] This invention is the aforementioned polylactic acid system polymer constituent which contains more than the water magnesium silicate (talc) 0.1 weight section as a crystalline-nucleus agent in addition to a phosphoric ester metal salt (B) further.

[0017] The Pori L-lactic acid with which this invention uses L-lactic acid as a principal component It is constituted by 70-100 mol % of L-lactic acid units, and D-lactic-acid unit and/or 0-30 mol % of copolymerization component units other than a lactic acid. And/ Or the Pori D-lactic acid which uses D-lactic acid as a principal component is the aforementioned polylactic acid system polymer constituent constituted by 70 - 100% [of D-lactic-acid units], and L-lactic acid unit and/or 0-30 mol [of copolymerization component units other than a lactic acid] %.

[0018] The weight average molecular weight of the Pori L-lactic acid with which this invention uses L-lactic acid as a principal component is 50,000-500,000, and/or the weight average molecular weight of the Pori D-lactic acid which uses D-lactic acid as a principal component is the aforementioned polylactic acid system polymer constituent which are 50,000-500,000.

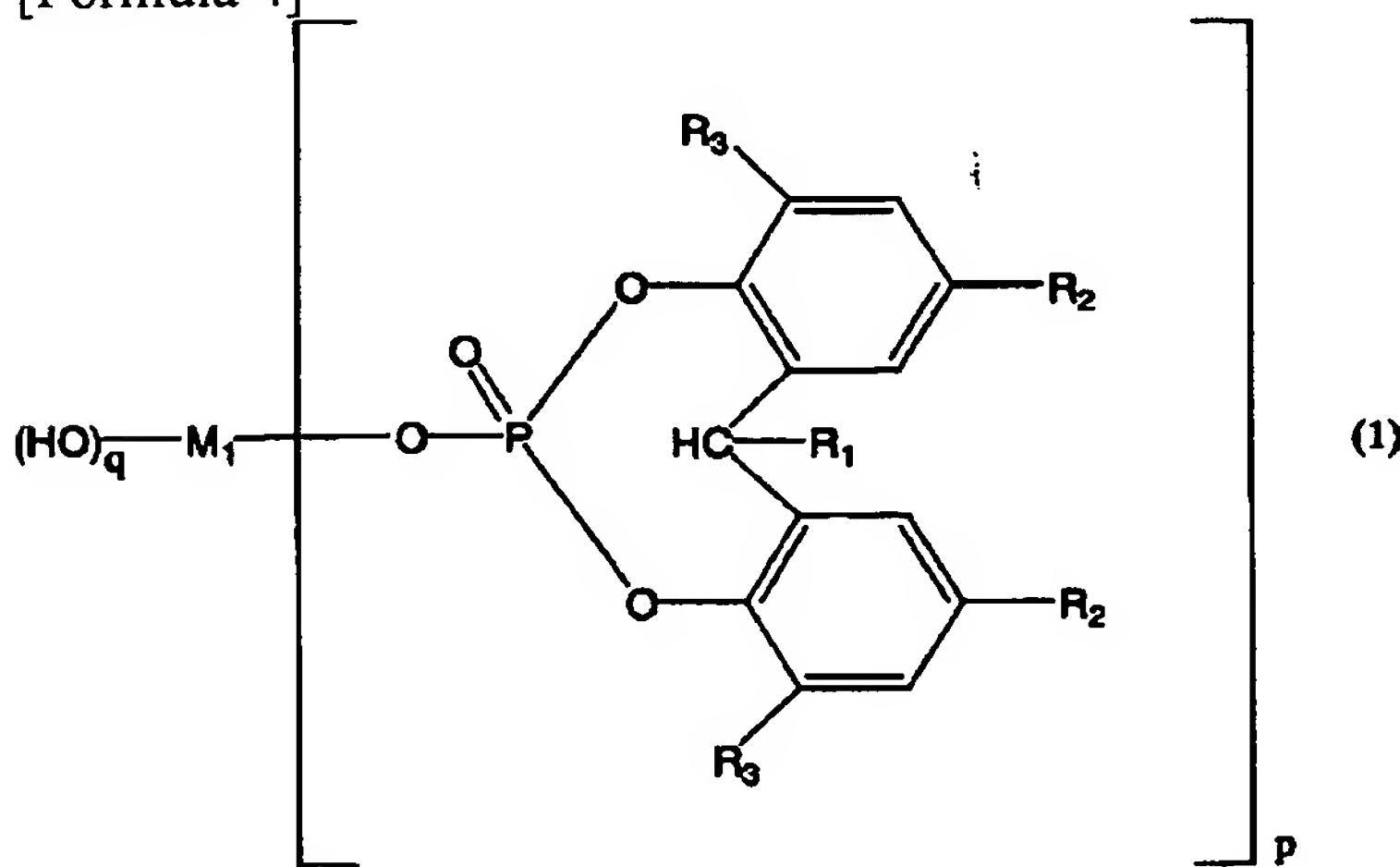
[0019] This invention is the aforementioned polylactic acid system polymer constituent the range of whose mixed weight ratio of said Pori L-lactic acid and said Pori D-lactic acid is (L):(D)=10:90-90:10.

[0020] This invention is the aforementioned polylactic acid system polymer constituent whose mean particle diameter of a water magnesium silicate (talc) is 10 micrometers or less.

[0021] This invention is the aforementioned polylactic acid system polymer constituent containing at least one sort of phosphoric ester metal salts.

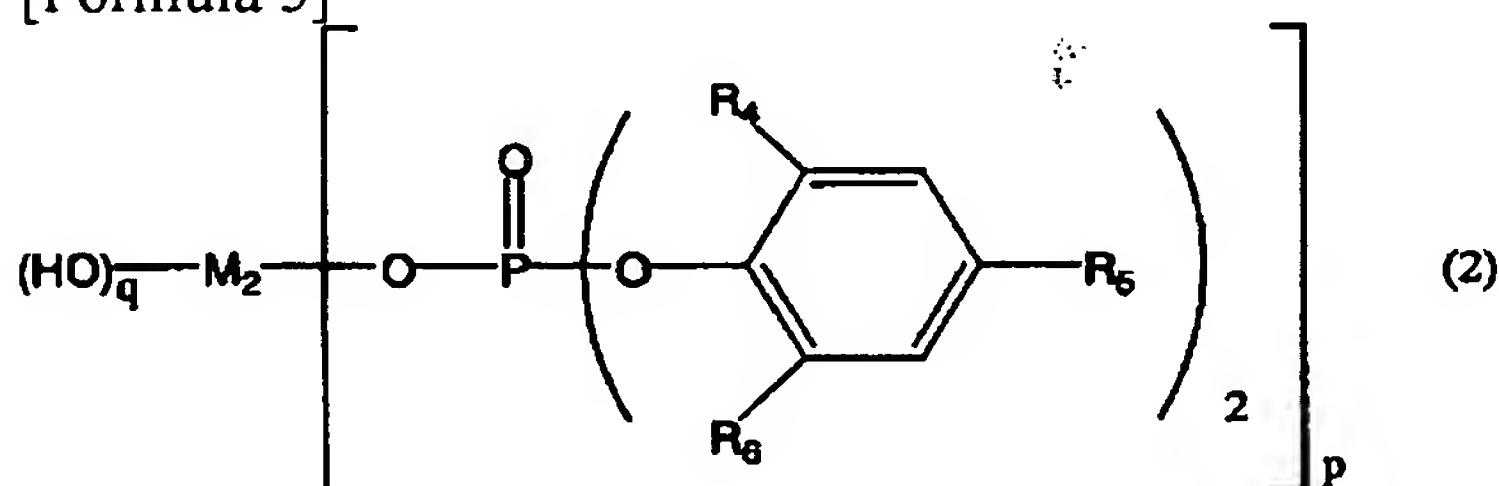
[0022] this invention -- a phosphoric ester metal salt (B) -- the following general formula (1) or (2): --

[Formula 4]



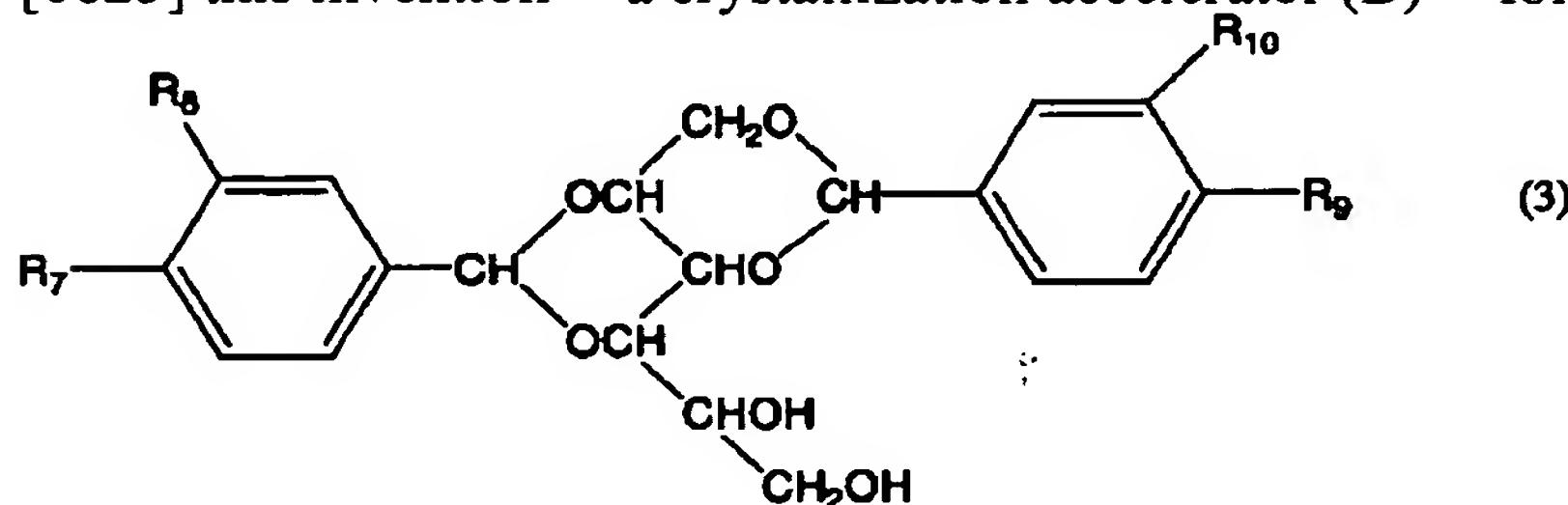
(In a formula (1), R1 expresses the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4. R2 and R3) Or may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-12 is expressed, respectively. the same -- M1 an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, a zinc atom, or an aluminum atom -- expressing -- p -- 1 or 2 -- expressing -- q -- M1 When it is an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, or a zinc atom, 0 is expressed, and when M1 is an aluminum atom, 1 or 2 is expressed.

[Formula 5]



(In a formula (2) R4, R5, and R6) Or may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-12 is expressed, respectively. the same -- M2 an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, a zinc atom, or an aluminum atom -- expressing -- p -- 1 or 2 -- expressing -- q -- M2 the time of being an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, or a zinc atom -- 0 -- expressing -- M2 When it is an aluminum atom, 1 or 2 is expressed. A polylactic acid system polymer constituent given in any 1 term of the claims 1-7 containing at least one sort of an aromatic series organophosphate metal salt expressed.

[0023] this invention -- a crystallization accelerator (B) -- following general formula (3): -- [Formula 6]



in a formula (3), R7 and R8 are the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4 is expressed, respectively. However, R7 And R8 At least one side expresses the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4. R9 and R10 is the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4 is expressed, respectively. However, R9 And at

least one side of R10 expresses the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4. It is the aforementioned polylactic acid system polymer constituent containing at least one sort chosen from the JIBEN zylidene sorbitol compound, the basic inorganic aluminium compound, and aliphatic-carboxylic-acid metal salt which are expressed.

[0024] This invention is the aforementioned polylactic acid system polymer constituent which is at least one sort as which a basic inorganic aluminium compound is chosen from an aluminum hydroxide, an aluminum oxide, aluminum carbonate, or a hydrotalcite compound.

[0025] This invention is the aforementioned polylactic acid system polymer constituent with which the polymer (A) in which stereo complex formation is possible contains aliphatic series polyester other than polylactic acid.

[0026] This invention is the heat-resistant polylactic acid system polymer mold goods which fabricated one of the aforementioned polylactic acid system polymer constituents, and were obtained.

[0027] This invention is the manufacture approach of the heat-resistant polylactic acid system polymer mold goods which fuse one of the aforementioned polylactic acid system polymer constituents, and are characterized by fabricating filling up the metal mold of the making machine by which a temperature setup was carried out, and crystallizing the range more than the below melting point glass transition temperature in a scanning differential calorimeter (DSC).

[0028] This invention is the manufacture approach of the aforementioned heat-resistant polylactic acid system polymer mold goods that a temperature setup of the die temperature is carried out in the range beyond the below crystallization initiation temperature crystallization termination temperature in a scanning differential calorimeter (DSC).

[0029]

[Embodiment of the Invention] In this invention, the polymer (A) in which stereo complex formation is possible uses as a principal component the polylactic acid which consists of Pori L-lactic acid which uses L-lactic acid as a principal component, and a Pori D-lactic acid which uses D-lactic acid as a principal component. If stereo complex formation is possible for said polylactic acid, it is good and contains a polylactic acid copolymer besides a polylactic acid homopolymer. Moreover, as for the polymer (A) in which stereo complex formation is possible, other polymers could be blended as long as said polylactic acid in which stereo complex formation is possible was a principal component.

[0030] As for the Pori L-lactic acid which uses L-lactic acid as a principal component, it is desirable to be constituted by 70-100 mol % of L-lactic acid units and D-lactic-acid unit and/or 0-30 mol % of copolymerization component units other than a lactic acid. Similarly, as for the Pori D-lactic acid which uses D-lactic acid as a principal component, it is desirable to be constituted by 70 - 100% [of D-lactic-acid units], and L-lactic acid unit and/or 0-30 mol [of copolymerization component units other than a lactic acid] %. It becomes easy by consisting of monomeric units of this range to form [of stereo complex] the Pori D-lactic acid which uses as a principal component the Pori L-lactic acid which uses L-lactic acid as a principal component, and D-lactic acid.

[0031] As for the weight average molecular weight of said Pori L-lactic acid, it is desirable that it is 50,000-500,000, and it is more desirable that it is 100,000-250,000. Similarly, as for the weight average molecular weight of said Pori D-lactic acid, it is desirable that it is 50,000-500,000, and it is more desirable that it is 100,000-250,000. When the weight average molecular weight of said Pori L-lactic acid or said Pori D-lactic acid is less than 50,000, it is in the inclination which becomes inadequate [the reinforcement of the mold goods obtained], and since the fluidity of the polymer constituent exceeding weight average molecular weight 500,000 is bad, it is in the inclination for fabrication to become difficult.

[0032] Although especially the mixed weight ratio of said Pori L-lactic acid and said Pori D-lactic acid is not limited, it is desirable that it is the range of (L):(D)=10:90-90:10. By considering as this range, formation of stereo complex becomes easy.

[0033] Said Pori L-lactic acid may include copolymerization component units other than the lactic acid to 30-mol %. Similarly, said Pori D-lactic acid may include copolymerization component units other than the lactic acid to 30-mol %. Copolymerization monomer components other than such a lactic acid are a lactic-acid monomer or a lactide, and other copolymerizable monomer components. As other monomer components, the various polyester which consists of the constituent of these versatility and various polyethers, such as dicarboxylic acid with the functional group of two or more ester bonding nature, polyhydric alcohol, hydroxycarboxylic acid, and lactone, various polycarbonates, etc. are mentioned.

[0034] As dicarboxylic acid, a succinic acid, an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, etc. are mentioned.

[0035] As an example of polyhydric alcohol, ether glycols, such as aliphatic series polyhydric alcohol, such as aromatic series polyhydric alcohol, such as what carried out the addition reaction of the ethyleneoxide to the bisphenol, ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, hexandiol, octanediol, a glycerol, sorbitan, trimethylol propane, and neopentyl glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, a polyethylene glycol, and a polypropylene glycol, etc. are mentioned.

[0036] As an example of hydroxycarboxylic acid, what is indicated by a glycolic acid, a hydroxy butyl carboxylic acid, and other JP,6-184417,A is mentioned.

[0037] As lactone, glycolide, epsilon-caprolactone glycolide, epsilon-caprolactone, beta propiolactone, delta-butyrolactone, beta- or gamma-butyrolactone, PIBARO lactone, delta-valerolactone, etc. are mentioned.

[0038] Polylactic acid is conventionally compounded by the well-known approach. namely, JP,7-33861,A, JP,59-96123,A, and the collection of macromolecule debate drafts -- it is compoundable with the 44th volume, the direct dehydration condensation from a lactic-acid monomer 3198 - 3199 pages like a publication, or the ring opening polymerization of a lactic-acid annular dimer lactide.

[0039] When facing obtaining said Pori L-lactic acid or said Pori D-lactic acid and performing direct dehydration condensation, L-lactic acid, D-lactic acid, DL-lactic acid, or which lactic acid of such mixture is used so that it may become mol % of the above-mentioned monomeric unit. Moreover, when performing ring opening polymerization, L-lactide, D-lactide, DL-lactide, a meso-lactide, or which lactide of such mixture is used so that it may become mol % of the above-mentioned monomeric unit.

[0040] composition of a lactide, purification, and polymerization actuation -- a U.S. Pat. No. 4057537 number specification, the open Europe patent application No. 261572 specification, Polymer Bulletin, 14, and 491-495 (1985) -- and -- It is variously indicated by the reference (1986) of Makromol Chem., 187, 1611-1628, etc. [for example,]

[0041] Although especially the catalyst used for this polymerization reaction is not limited, the well-known catalyst for lactic-acid polymerizations can be used for it. For example, lactic-acid tin, tartaric-acid tin, JIKAPURIRU acid tin, dilauryl acid tin, Dipalmitate tin, distearic acid tin, JIOREIN acid tin, alpha-naphthoic-acid tin, Tin system compounds, such as beta-naphthoic-acid tin and octylic acid tin, powder tin, Tin oxide; Zinc dust, zinc halide, a zinc oxide, organic zinc system compound; Titanium system compounds, such as tetra-propyl titanate; Zirconium system compounds, such as zirconium isopropoxide; Antimony system compounds, such as an antimony trioxide; Bisumuth oxide (III) etc. -- bismuth system compound; an aluminum oxide -- Aluminum system compounds, such as aluminum isopropoxide, etc. can be mentioned.

[0042] Also in these, the catalyst which consists of tin or a tin compound is desirable especially from the point of activity. The amount of these catalysts used is about 0.001 - 5 % of the weight to a lactide, when performing ring opening polymerization.

[0043] Under existence of the above-mentioned catalyst, although a polymerization reaction changes with catalyst kinds, it can usually be performed at the temperature of 100-220 degrees C. Moreover, it is also desirable to perform a two-step polymerization like a publication to JP,7-247345,A.

[0044] As for the polymer (A) in which stereo complex formation is possible, other polymers could be blended as long as said polylactic acid in which stereo complex formation is possible was a principal component. As other polymers, aliphatic series polyester other than polylactic acid is mentioned. The blend of aliphatic series polyester other than polylactic acid can give flexibility and shock resistance to mold goods. The weight rates of a blend are usually aliphatic series polyester 10 other than polylactic acid - 100 weight sections extent to said polylactic acid 100 weight section.

[0045] In this invention, compound of one sort of polymers or two or more sorts of polymers is sufficient as aliphatic series polyester other than polylactic acid (only henceforth "aliphatic series polyester"), for example, the polymer which consists of an aliphatic-carboxylic-acid component and a fatty alcohol component as a polymer, the aliphatic series hydroxycarboxylic acid polymer obtained by carrying out ring opening polymerization of the cyclic anhydrides, such as epsilon-caprolactone, are mentioned. In order to obtain these, there are an approach of carrying out direct polymerization and obtaining a high molecular weight object, and an indirect method of obtaining a high molecular weight object by a chain elongation agent etc., after carrying out a polymerization to oligomer extent. Moreover, as long as aliphatic series polyester is a polymer constituted mainly including the above-mentioned aliphatic series monomer component, it may be a copolymer or may be mixture with other resin.

[0046] As for the aliphatic series polyester used for this invention, it is desirable to consist of aliphatic series dicarboxylic acid and aliphatic series diol. As aliphatic series dicarboxylic acid, compounds, such as a

succinic acid, an adipic acid, a suberic acid, a sebacic acid, and dodecanoic acid, or these anhydrides, and a derivative are mentioned. On the other hand, as aliphatic series diol, glycol system compounds, such as ethylene glycol, butanediol, hexandiol, octanediol, and cyclohexane dimethanol, and these derivatives are common. Each of such aliphatic series dicarboxylic acid and aliphatic series diols are monomer compounds with the alkylene group, cyclo ring machine, or cyclo alkylene group of carbon numbers 2-10. Aliphatic series polyester is manufactured by the condensation polymerization of the monomer compound chosen from these aliphatic series dicarboxylic acid and aliphatic series diol. In any of a carboxylic-acid component or an alcoholic component, it does not matter even if it uses two or more sorts.

[0047] Moreover, the carboxylic acid, alcohol, or hydroxycarboxylic acid of many organic functions of three or more organic functions may be used as a component of aliphatic series polyester in order to prepare branching into a polymer for improvement in melt viscosity. The polymer which will be obtained if it uses so much has the structure of cross linkage, it may stop being thermoplasticity, and even if these components are thermoplasticity, they may produce the micro gel which had the structure of cross linkage in altitude partially. Therefore, the rates that the component of these three or more organic functions is contained in a polymer are very few, and are contained in extent which is not what influences the chemical property of a polymer, and a physical property greatly. As a polyfunctional component, a malic acid, a tartaric acid, a citric acid, trimellitic acid, pyromellitic acid or a pen TAERI slit, trimethylol propane, etc. can be used.

[0048] Among the manufacture approaches of aliphatic series polyester, a direct polymerization method chooses the above-mentioned compound, and is included in a compound, or is an approach of obtaining a high molecular weight object, removing the moisture generated during a polymerization. Moreover, after an indirect polymerization method chooses the above-mentioned compound and it carries out a polymerization to oligomer extent, it is the approach of carrying out macromolecule quantification for the purpose of molecular-weight increase using diisocyanate compounds, such as a small amount of chain elongation agent, for example, hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, and diphenylmethane diisocyanate. Or there is a method of obtaining aliphatic series polyester carbonate using a carbonate compound.

[0049] The polylactic acid system polymer constituent of this invention contains at least one sort of phosphoric ester metal salts (B) 0.01 - the 5.0 weight sections in the (Polymer A) 100 weight section which uses said polylactic acid as a principal component and in which stereo complex formation is possible as a crystalline-nucleus agent. Furthermore, as for a polylactic acid system polymer constituent, in addition, it is desirable that more than the water magnesium silicate (talc) 0.1 weight section is included.

[0050] In this invention, while in addition to a phosphoric ester metal salt (B) formation of the crystalline nucleus of a polymer constituent becomes easy and crystallization is further promoted by containing a water magnesium silicate (talc), crystal size is made detailed and a physical characteristic can improve more.

[0051] As for the mean particle diameter of a water magnesium silicate (talc), it is desirable that it is 10 micrometers or less, and it is more desirable that it is 1-5 micrometers. Although it is effective even if the mean particle diameter exceeding 10 micrometers uses a water magnesium silicate (talc), in the case of 10 micrometers or less, the formation facilitatory effect of a crystalline nucleus is more high, and its thermal resistance of mold goods can improve more.

[0052] As for the loadings of a water magnesium silicate (talc), it is desirable to carry out to more than the 0.1 weight sections, for example, the 0.1 - 5.0 weight section, and it is more desirable to consider as the 0.1 - 3.0 weight section. Since nebula may arise in a polymer constituent when the effectiveness of addition is seldom acquired but considers as the loadings more than the 5.0 weight sections in the loadings of under the 0.1 weight section, it is unsuitable for the mold-goods application as which transparency is required.

Moreover, it is also possible to use a water magnesium silicate (talc) as an inorganic filler in order to raise the rigidity of mold goods, and to make it into the loadings more than the 5.0 weight sections. In this case, the loadings of a water magnesium silicate (talc) are suitably chosen from the range below the 100 weight sections more than the 5.0 weight sections.

[0053] The aromatic series organophosphate metal salt which is used in this invention and which is expressed with said general formula (1) or (2) as a desirable thing of a phosphoric ester metal salt (B) is mentioned. An aromatic series organophosphate metal salt (B) can also use together one kind of thing, or two or more kinds of things.

[0054] It sets at a ceremony (1) and is R1. The alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4 is expressed. R1 As an alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4 shown, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, the 2nd butyl, isobutyl, etc. are mentioned. R2 And R3 the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-12 is expressed, respectively.

R2 And R3 As an alkyl group of the carbon atomic numbers 1-12 shown, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, the 2nd butyl, tertiary butyl, amyl, the 3rd amyl, hexyl, heptyl, octyl, iso octyl, the 3rd octyl, 2-ethylhexyl, nonyl, iso nonyl, DESHIRU, isodecyl, undecyl, dodecyl, the 3rd dodecyl, etc. are mentioned. M1 Alkaline-earth-metal atoms, such as alkali-metal atoms, such as Na, K, and Li, and Mg, calcium, a zinc atom, or an aluminum atom is expressed. p expresses 1 or 2 and q is M1. When it is an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, or a zinc atom, 0 is expressed, and it is M1. When it is an aluminum atom, 1 or 2 is expressed.

[0055] As a desirable thing among the phosphoric ester metal salts expressed with a formula (1), it is R1, for example. : H, R2 : t-butyl, R3 : The thing of t-butyl is mentioned.

[0056] a formula (2) -- setting -- R4 and R5 And R6 the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-12 is expressed, respectively. R4 and R5 And R6 As an alkyl group of the carbon atomic numbers 1-12 shown, it is R2 and R3 in a formula (1). The alkyl group same with having mentioned is illustrated. M2 Alkaline-earth-metal atoms, such as alkali-metal atoms, such as Na, K, and Li, and Mg, calcium, a zinc atom, or an aluminum atom is expressed. p expresses 1 or 2 and q is M2. When it is an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, or a zinc atom, 0 is expressed, and it is M2. When it is an aluminum atom, 1 or 2 is expressed.

[0057] As a desirable thing among the phosphoric ester metal salts expressed with a formula (2), it is R4, for example. : A methyl group, R5 : t-butyl, R6 : The thing of a methyl group is mentioned.

[0058] as what is marketed among phosphoric ester metal salt system crystalline-germ agents -- for example, the product made from Asahi Electrification -- there are ADEKA stub NA-10, NA-11, NA-21, NA-30, and NA-35 grade, and a class and grade can be chosen as arbitration according to each purpose of use.

[0059] Especially the synthetic approach of an aromatic series organophosphate metal salt is not limited, and could be compounded by what kind of well-known approach.

[0060] As for the polylactic acid system polymer constituent of this invention, it is also desirable that at least one sort further chosen from the JIBEN zylidene sorbitol compound, the basic inorganic aluminium compound, and aliphatic-carboxylic-acid metal salt which are expressed with said general formula (3) other than said aromatic series organophosphate metal salt is included.

[0061] the formula (3) showing a JIBEN zylidene sorbitol compound -- setting -- R7 And R8 the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4 is expressed, respectively. However, R7 And R8 At least one side expresses the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4. R7 And R8 As an alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4 shown, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, the 2nd butyl, tertiary butyl, etc. are mentioned, and a methyl group is desirable. R9 and R10 is the same -- or you may differ and the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4 is expressed, respectively. However, R9 And at least one side of R10 expresses the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4. R9 As an alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4 which reaches and is shown by R10, it is R7 and R8. The alkyl group same with having mentioned is illustrated and a methyl group is desirable. As a JIBEN zylidene sorbitol compound, it is R7. : A methyl group, R8 : H, R9 : A methyl group and the thing of R10:H are desirable.

[0062] The hydrotalcites which the basic inorganic aluminium compound used for this invention is an inorganic aluminium compound which has the adsorption capacity of the acid, for example, are expressed with an aluminum oxide, an aluminum hydroxide, aluminum carbonate, and the following type are mentioned, and it can use irrespective of the existence of the particle size and water of crystallization.

[0063]

Lia Znb Mgc Ald (OH) $a+2b+2c+3d-2CO_3$ and nH_2O (4)

(In 0-3.0c, 0.1-6.0d show [a / 0-5.0b] 1.0-8.0 among a formula, and n shows 0-30.)

[0064] As a hydrotalcite compound used for this invention, you may be a natural product and may be synthetic compounds. As a synthetic approach, a well-known approach given in JP,46-2280,B, JP,50-30039,B, JP,51-29129,B, JP,61-174270,A, JP,6-248109,A, etc. can be illustrated. Moreover, in this invention, it is possible to use it, without being restricted to the crystal structure, crystal particle diameter, etc. As a hydrotalcite compound, the compound expressed with said general formula (4) is desirable, and the compound containing especially a lithium is desirable. Specifically, it is Li1.8Mg0.6aluminum4. (OH) 18CO₃ and 3.6H₂O, Li2aluminum4(OH)14CO₃ and 4H₂O, and Li1.6Mg1.2aluminum4 (OH)14CO₃, Li2.4Mg0.3aluminum4(OH)13CO₃ and 4.6H₂O, and Li3.2Mg2.4aluminum2 (OH)12CO₃ and 3.3H₂O, Li2.4Mg0.8aluminum6(OH)20CO₃, 5.2H₂O, etc. are mentioned. Moreover, as a commercial item, it is LMA by Fuji chemistry incorporated company. It is mentioned.

[0065] Moreover, what covered the front face of the above-mentioned hydrotalcite compound with the higher fatty acid like stearin acid, the higher-fatty-acid metal salt like an oleic acid alkali-metal salt, the organic sulfonic-acid metal salt like the dodecylbenzenesulfonic acid alkali-metal salt, a higher-fatty-acid amide, higher-fatty-acid ester, or a wax can be used.

[0066] As aliphatic carboxylic acid which constitutes the aliphatic-carboxylic-acid metal salt used for this invention, the aliphatic carboxylic acid of the carbon atomic numbers 8-30, such as octylic acid, neo octylic acid, a decanoic acid, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, oleic acid, a ricinoleic acid, behenic acid, and a triacontanoic acid, etc. is mentioned, for example. Moreover, as a metal which constitutes an aliphatic-carboxylic-acid metal salt, aluminum, lead, zinc, etc. are mentioned, for example as metals of alkaline-earth-metal; others, such as alkali-metal; magnesium, such as a lithium, sodium, and a potassium, calcium, and barium. Neutral salt is preferably good, although these may be basicity or may be neutral salt.

[0067] In this invention, the addition of a phosphoric ester metal salt is the 0.01 - 5.0 weight section to the (Polymer A) 100 weight section in which stereo complex formation is possible, and is 0.1 - 3 weight section preferably. When the addition of a phosphoric ester metal salt is under the 0.01 weight section, since the physical properties of the mold goods from a polylactic acid system polymer will fall if the effectiveness of addition may become inadequate and the 5.0 weight sections are exceeded on the other hand, it is not desirable. Although there is especially no limit in these amount used when [which uses a kind at least] being further chosen out of said JIBEN zylidene sorbitol compound, a basic inorganic aluminium compound, and an aliphatic-carboxylic-acid metal salt in addition to a phosphoric ester metal salt, it is desirable to use in the range which serves as an amount 0.1 - 10 times to a phosphoric ester metal salt to the said (polymer A) 100 weight section in the 0.1 - 5.0 weight section. These additions and an operating rate are suitably chosen according to the class of lactic-acid system polymer, and the target mold goods.

[0068] In this invention, especially the approach of blending the water magnesium silicate (talc) used a phosphoric ester metal salt and if needed, a JIBEN zylidene sorbitol compound, a basic inorganic aluminium compound, and an aliphatic-carboxylic-acid metal salt is not restricted, and can be conventionally performed by the well-known approach. For example, lactic-acid system polymer powder or a pellet, and additive each component may be mixed with dryblend, respectively, and it does not matter even if a part of additive component and it carries out the dryblend of other components later. For example, what is necessary is to mix using a mill roll, a Banbury mixer, a super mixer, etc., and just to knead using a monopodium or a twin screw extruder. This mixed kneading is usually performed at the temperature of about 120-220 degrees C. Moreover, an additive component may be added in the polymerization phase of a lactic-acid system polymer. Moreover, the masterbatch which contains additive each component by high concentration can be generated, and the approach of adding this to a lactic-acid system polymer etc. can be used.

[0069] Furthermore, various additives, such as a well-known plasticizer, an antioxidant, a thermostabilizer, light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, a pigment, a coloring agent, various fillers, an antistatic agent, a release agent, perfume, lubricant, a flame retarder, a foaming agent, a bulking agent, antibacterial and an antifungal agent, and other nucleation agents, may be conventionally blended with the polylactic acid system polymer constituent in this invention if needed.

[0070] This invention relates also to the heat-resistant mold goods obtained from the above-mentioned polylactic acid system polymer constituent, and its manufacture approach.

[0071] Although there is the approach of carrying out annealing at the temperature which can crystallize a moldings in order to crystallize a polylactic acid system polymer constituent, there is a fault which mold goods tend to transform in the crystallization process of annealing. Then, when fabricating a polylactic acid system polymer constituent constituent, it is set as the temperature which can crystallize shaping metal mold, and how to carry out fixed time amount maintenance can be considered.

[0072] In this invention, a polylactic acid system polymer constituent is fused, and it fabricates by filling up the temperature requirement beyond the temperature, i.e., the below melting point glass transition temperature in a scanning differential calorimeter (DSC), which can be crystallized, and the metal mold of the making machine preferably set as the temperature requirement beyond below crystallization initiation temperature crystallization termination temperature, and carrying out fixed time amount maintenance, making it crystallize. Since the polylactic acid system polymer constituent of this invention is constituted including the phosphoric ester metal salt as mentioned above and it is further constituted including the water magnesium silicate (talc) in the desirable case, crystallization is completed within metal mold and polylactic acid system polymer mold goods excellent in thermal resistance and shock resistance are obtained.

[0073] since a setup of a die temperature changes with classes of polylactic acid system polymer constituent

to fabricate -- beforehand -- DSC -- law -- crystallization temperature (crystallization peak temperature, crystallization initiation temperature, crystallization termination temperature) -- measuring -- the temperature requirement more than below melting point glass transition temperature -- it considers as the temperature requirement beyond below crystallization initiation temperature crystallization termination temperature preferably. If it is this temperature requirement, it can crystallize easily and mold goods with still more sufficient dimensional accuracy can be obtained. If it separates from this range, since crystallization becomes slow and the solidification time amount at the time of shaping also becomes long, it is not suitable practically.

[0074] It can face fabricating the polylactic acid system polymer constituent of this invention, the same injection molding as general plastics, blow molding, a vacuum forming, compression molding, etc. can be fabricated, and various mold goods, such as a rod, a bottle, and a container, can be obtained easily.

[0075] In the desirable gestalt of this invention, it is important to use together a water magnesium silicate (talc) and a phosphoric ester metal salt. Although it is known from before that a water magnesium silicate (talc) is effective as a crystalline-nucleus agent of polylactic acid, when this is applied to the polymer in which stereo complex formation is possible, although a crystalline-nucleus formation facilitatory effect is accepted, a crystallization peak turns into a double peak and serves as a crystal with which a stereo crystal and a polylactic acid gay crystal are intermingled. Moreover, although the effectiveness that a phosphoric ester metal salt also promotes crystallization of polylactic acid is accepted, when it is used independently, compared with talc, crystallization temperature is low, and a crystallization rate is slow. Only when these are used together to the polymer in which stereo complex formation is possible, the crystallization peak of a single with the big amount of heat of crystallization is acquired highly [crystallization temperature]. Moreover, the thermal resistance which whose crystallization polymer obtained by this approach is about 210 degrees C in melting point lower than the melting point of 230 degrees C of the conventional stereo complex crystal, and its processing suitability which was a problem could also improve in the fabrication of conventional stereoregular polymer, and was superior to the conventional polylactic acid homopolymer is shown.

[0076] In this invention, crystallization temperature and the amount of heat of crystallization were measured with the scanning differential calorimeter (the Shimadzu make, DSC-60). After having carried out the temperature up of the 10mg pellet sample to room temperature -250 degree C by 50 degrees C / min, holding for 5 minutes and homogenizing a sample, the temperature was made to lower at the rate of 5 degrees C / min, and the crystallization initiation temperature in the process, crystallization peak temperature, and crystallization termination temperature were measured. Moreover, magnitude (the amount of heat of crystallization) of the crystallization peak at this time was made into the heat-resistant index. That is, crystallization is promoted and thermal resistance is excellent, so that the amount of heat of crystallization in a temperature fall process is large. Then, the melting point of the obtained crystal was measured by measuring DSC of the process to which the temperature up of the sample is further carried out to 250 degrees C at the rate of 10 degrees C / min.

[0077] Setting to this invention, the Takani pile deflection temperature is JIS. K The Takani pile deflection temperature was measured by 7207A law, and it considered as the heat-resistant index. Applying the bending stress of 1.8MPa(s) to the test piece in a hot bath tub, the Takani pile deflection temperature carries out the temperature up of the heating medium with constant speed, and means the temperature of a heating medium when a test piece reaches the regular amount of deflections. Although the Takani pile deflection temperature of the heat-resistant polylactic acid system resin mold goods of this invention changes with additions of a crystallization accelerator, it is 80 degrees C or more practically also, for example in components of a household-electric-appliances supply which are not comparatively exposed to an elevated temperature, its 90 degrees C or more are desirable, and its 100 degrees C or more are more desirable. Although an upper limit is not defined, it is about 140 degrees C.

[0078] In this invention, the weight average molecular weight (Mw) of a lactic-acid system polymer is a polystyrene reduced property by GPC analysis.

[0079]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained to it still more concretely, this invention is not limited to these examples.

[0080] The [example 1] Pori L-lactic acid ("Lacty", Mw= 180000) 50 weight section, [By Shimadzu] The Pori D-lactic-acid (Mw=180000) 50 weight section compounded from D-lactide, The 0.5 weight sections, (Aluminum bis(2 and 2'-methylenebis -4, 6-JI tertiary butylphenyl phosphate) high DOROKI side) The myristic-acid lithium 0.2 weight section and lithium content hydrotalcite compound Li1.8Mg0.6aluminum4

(OH)₁₈CO₃ and 3.6H₂O The dryblend of the 0.3 weight sections is carried out. Melting mixing was carried out in mean-flow-time 4 minutes with the 2 shaft kneading extruder set as 220 degrees C, from the mouthpiece, it extruded in the shape of a strand, and the chip C1 of a lactic-acid system stereoregular polymer constituent was obtained after water cooling.

[0081] As a result of measuring DSC of the obtained chip C1, for crystallization peak temperature, 143 degrees C and crystallization initiation temperature were [130 degrees C and the amount of heat of crystallization of 160 degrees C and crystallization termination temperature] 49J/g. Moreover, glass transition temperature was 58.4 degrees C, and the melting point was 204-degree-C single peak.

[0082] After carrying out ventilation-under nitrogen-gas-atmosphere mind desiccation of the chip C1 furthermore obtained at 120 degrees C and making it an absolute dry condition, it was set as the die temperature of 140 degrees C, and the strip specimen was created with injection molding. As a result of measuring the Takani pile deflection temperature of mold goods with the obtained test piece, it was 132 degrees C. The test piece was excellent also in shock resistance.

[0083] The [example 2] Pori L-lactic acid ("Lacty", Mw= 180000) 50 weight section, [By Shimadzu] The Pori D-lactic-acid (Mw=180000) 50 weight section compounded from D-lactide, As a crystalline-nucleus agent, the fine complications talc (mean particle diameter by MicroAce P6 laser diffraction method made from Japanese talc: 4 micrometers) 1 weight section, (Aluminum bis(2 and 2'-methylenebis -4, 6-JI tertiary butylphenyl phosphate) high DOROKI side) The 0.5 weight sections and lithium content hydrotalcite compound Li_{1.8}Mg_{0.6}aluminum₄ (OH)₁₈CO₃ - 3.6H₂O The dryblend of the 0.5 weight sections was carried out, melting mixing was carried out in mean-flow-time 4 minutes with the 2 shaft kneading extruder set as 220 degrees C, from the mouthpiece, it extruded in the shape of a strand, and the chip C2 of a lactic-acid system stereoregular polymer constituent was obtained after water cooling.

[0084] As a result of measuring DSC of the obtained chip C2, for crystallization peak temperature, 171 degrees C and crystallization initiation temperature were [150 degrees C and the amount of heat of crystallization of 184 degrees C and crystallization termination temperature] 58J/g. Moreover, glass transition temperature was 60.2 degrees C, and the melting point was 209-degree-C single peak.

[0085] After carrying out ventilation-under nitrogen-gas-atmosphere mind desiccation of the chip C2 furthermore obtained at 120 degrees C and making it an absolute dry condition, it was set as the die temperature of 170 degrees C, and the strip specimen was created with injection molding. As a result of measuring the Takani pile deflection temperature of mold goods with the obtained test piece, it was 150 degrees C. The test piece was excellent also in shock resistance.

[0086] Melting mixing of the [example 1 of comparison] Pori L-lactic acid ("Lacty", Mw= 180000) 50 weight section and the Pori D-lactic-acid (Mw=180000) 50 weight section compounded from D-lactide was carried out in mean-flow-time 4 minutes with the 2 shaft kneading extruder set as 220 degrees C, from the mouthpiece, it extruded in the shape of a strand, and the chip C3 of a lactic-acid system stereoregular polymer constituent was obtained after water cooling. [By Shimadzu]

[0087] As a result of measuring DSC of the obtained chip C3, as for crystallization peak temperature, 118 degrees C (it has point of inflection also in 138 degrees C) and the crystallization initiation temperature of 165 degrees C and crystallization termination temperature were [90 degrees C and a crystallization heating value] broadcloth 37 J/g peaks. Moreover, glass transition temperature was 58.4 degrees C, and the melting point was the double peak of a 168 degrees C gay crystal and a 215-degree C stereo crystal.

[0088] After carrying out ventilation-under nitrogen-gas-atmosphere mind desiccation of the chip C3 furthermore obtained at 120 degrees C and making it an absolute dry condition, it was set as the die temperature of 120 degrees C, and the strip specimen was created with injection molding. As a result of measuring the Takani pile deflection temperature of mold goods with the obtained test piece, it was 70 degrees C.

[0089] The [example 2 of comparison] Pori L-lactic acid ("Lacty", Mw= 180000) 50 weight section, [By Shimadzu] The Pori D-lactic-acid (Mw=180000) 50 weight section compounded from D-lactide, The dryblend of the fine complications talc (MicroAce P6, product made from Japanese talc) 1 weight section was carried out, melting mixing was carried out in mean-flow-time 4 minutes with the 2 shaft kneading extruder set as 220 degrees C, from the mouthpiece, it extruded in the shape of a strand, and the chip C4 of a lactic-acid system stereoregular polymer constituent was obtained after water cooling.

[0090] As a result of measuring DSC of the obtained chip C4, the amounts of heat of crystallization 190 degrees C, 144 degrees C, and whose crystallization termination temperature of 175 degrees C, 134 degrees C, and crystallization initiation temperature crystallization peak temperature was double peaks (168 degrees C and 130 degrees C), respectively were 38 J/g and 14J/g, respectively. In this case, although the peak by

the side of an elevated temperature originates in a stereo crystal, a low temperature side is a peak originating in a gay crystal, and it means that the obtained sample had not become a perfect stereo crystal. Moreover, glass transition temperature was 59.3 degrees C, and the melting point was the double peak of a 170 degrees C gay crystal and a 218-degree C stereo crystal.

[0091] After carrying out ventilation-under nitrogen-gas-atmosphere mind desiccation of the chip C4 furthermore obtained at 120 degrees C and making it an absolute dry condition, it was set as the die temperature of 170 degrees C, and the strip specimen was created with injection molding. As a result of measuring the Takani pile deflection temperature of mold goods with the obtained test piece, it was 75 degrees C.

[0092] The chart of examples 1 and 2 and the example 1 of a comparison, and the temperature fall crystallization peak of DSC measurement of two is shown in drawing 1.

[0093]

[Effect of the Invention] According to this invention, it becomes possible to make high the degree of crystallinity of a lactic-acid system polymer by using a phosphoric ester metal salt for the polymer which uses polylactic acid as a principal component and in which stereo complex formation is possible especially as a crystalline-nucleus agent, and using together a water magnesium silicate (talc) and a phosphoric ester metal salt in a desirable gestalt. Furthermore, mold goods excellent in thermal resistance are obtained by carrying out crystallization processing of this lactic-acid system polymer constituent within metal mold.

[0094] The polylactic acid system polymer constituent with which the mold goods which have the outstanding shock resistance and thermal resistance according to this invention are obtained with a sufficient moldability is offered, and the high manufacture approach of the simple productive efficiency of the heat-resistant polylactic acid system polymer mold goods which are excellent in shock resistance, and heat-resistant polylactic acid system polymer mold goods is offered.

[Translation done.]

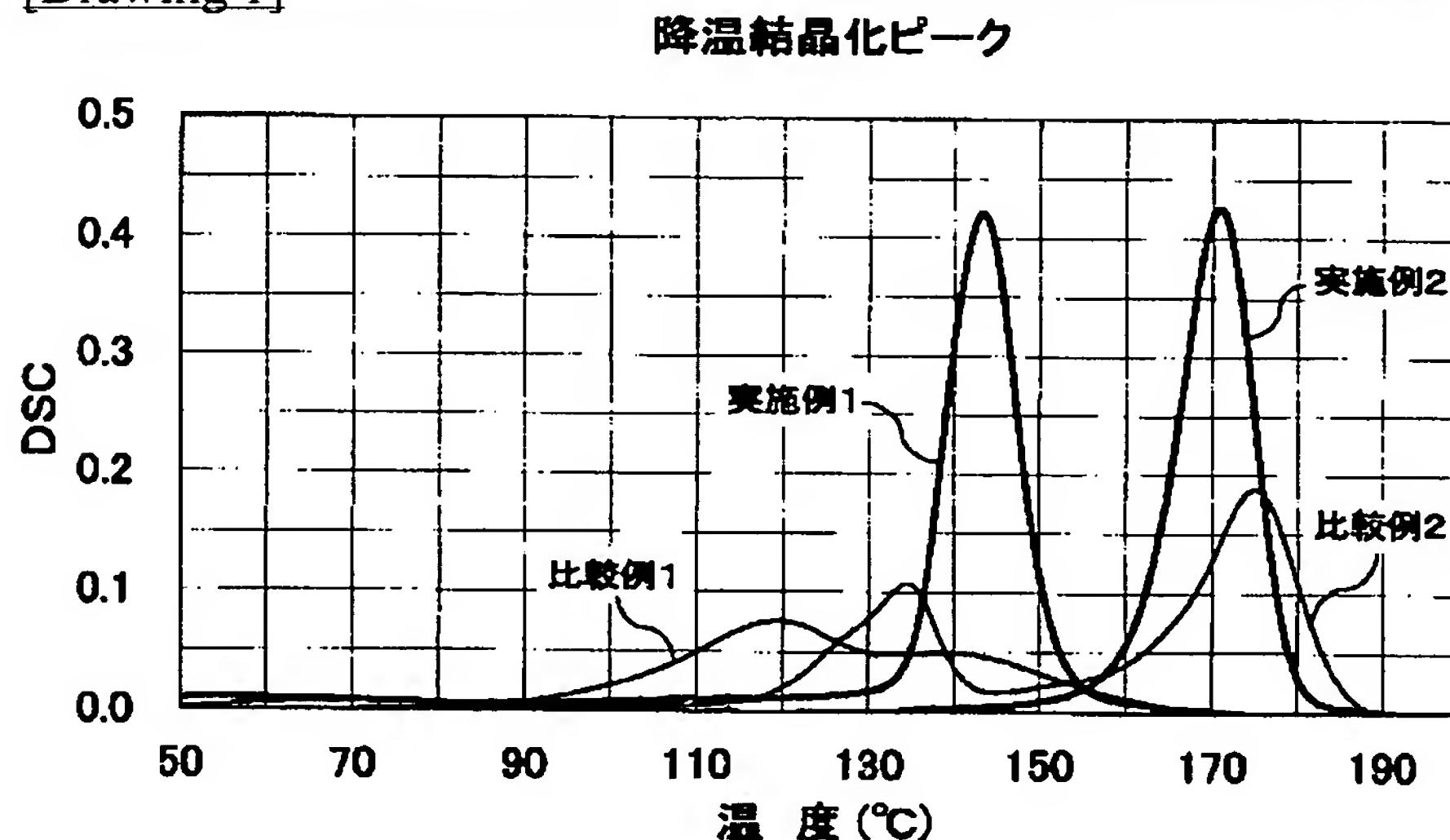
* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

ボリ乳酸系ポリマー組成物、成形品及びその製造方法

特開2003-192884

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-192884

(P2003-192884A)

(43)公開日 平成15年7月9日 (2003.7.9)

(51)Int.Cl.

C 08 L 67/04
B 29 C 45/73
45/78
C 08 J 5/00
C 08 K 3/18

識別記号

ZBP

F I

C 08 L 67/04
B 29 C 45/73
45/78
C 08 J 5/00
C 08 K 3/18

テ-71-ト (参考)

ZBP 4 F 071

4 F 202

4 F 206

CFD 4 J 002

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全12頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号

特開2001-400253(P2001-400253)

(22)出願日

平成13年12月28日 (2001.12.28)

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 中沢 健二

埼玉県さいたま市白幡5丁目2番13号 旭
電化工業株式会社内

(74)代理人 100100561

弁理士 岡田 正広

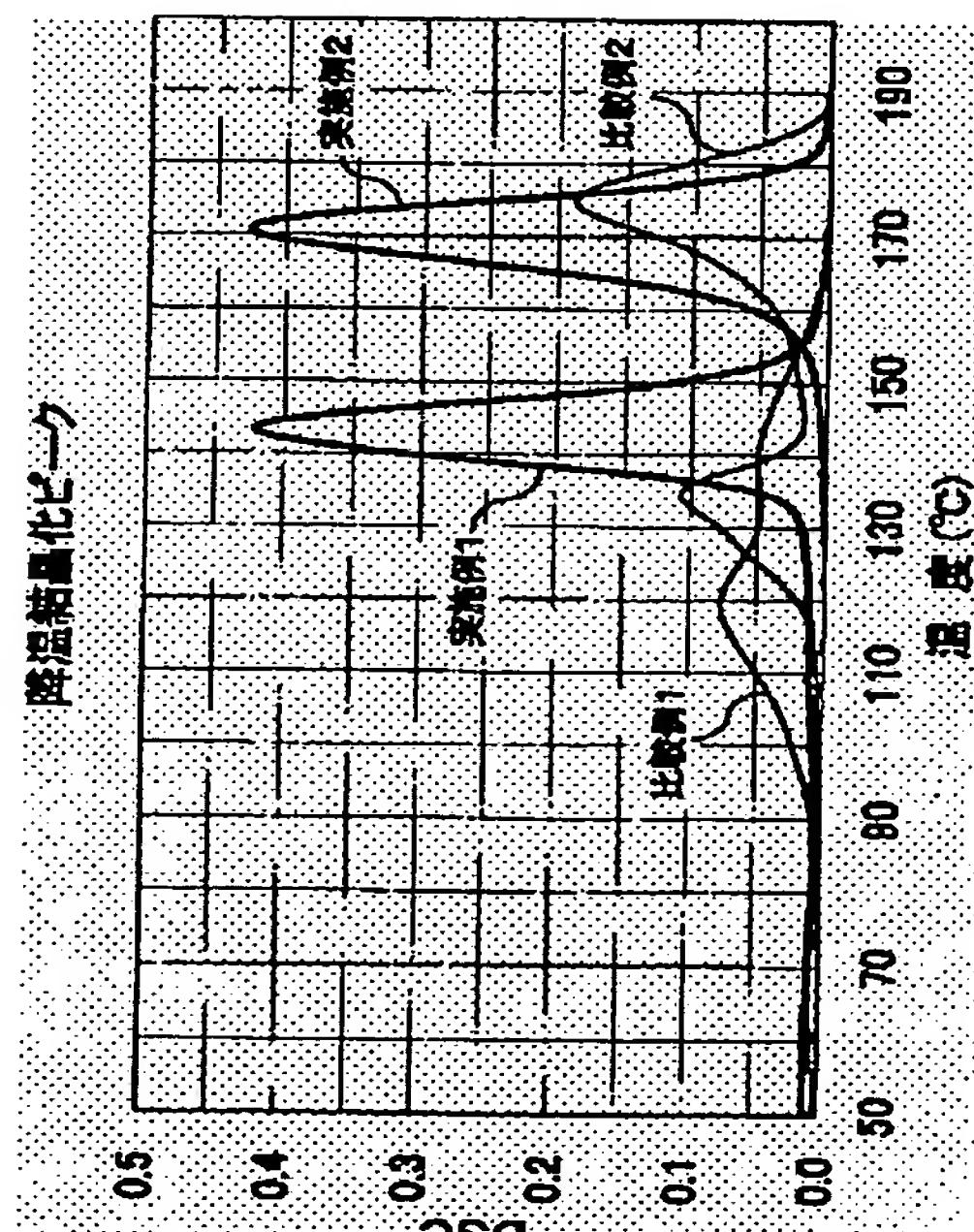
最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 ボリ乳酸系ポリマー組成物、成形品及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 耐熱性及び耐衝撃性に優れる成形品が、成形性良く得られるボリ乳酸系ステレオコンプレックスポリマー組成物、前記ポリマー組成物からの耐熱性ボリ乳酸系ポリマー成形品及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 L-乳酸を主成分とするポリL-乳酸と、D-乳酸を主成分とするポリD-乳酸とからなるボリ乳酸を主成分とするステレオコンプレックス形成可能なポリマー(A)100重量部に、結晶核剤としてリン酸エステル金属塩(B)0.01~5.0重量部を含むボリ乳酸系ポリマー組成物。ボリ乳酸系ポリマー組成物を溶融し、DSCにおける融点以下ガラス転移温度以上の範囲に温度設定された成形機の金型に充填し、結晶化させながら成形する。



ポリ乳酸系ポリマー組成物、成形品及びその製造方法

特開2003-192884

【特許請求の範囲】

【請求項1】 L-乳酸を主成分とするポリL-乳酸と、D-乳酸を主成分とするポリD-乳酸とからなるポリ乳酸を主成分とするステレオコンプレックス形成可能なポリマー(A) 100重量部に、結晶核剤としてリン酸エステル金属塩(B) 0.01~5.0重量部を含むポリ乳酸系ポリマー組成物。

【請求項2】 さらに、結晶核剤として含水珪酸マグネシウム0.1重量部以上を含む、請求項1に記載のポリ乳酸系ポリマー組成物。

【請求項3】 L-乳酸を主成分とするポリL-乳酸は、L-乳酸単位70~100モル%と、D-乳酸単位及び/又は乳酸以外の共重合成分単位0~30モル%により構成されており、及び/又は、D-乳酸を主成分とするポリD-乳酸は、D-乳酸単位70~100%と、L-乳酸単位及び/又は乳酸以外の共重合成分単位0~30モル%により構成されている、請求項1又は2に記載のポリ乳酸系ポリマー組成

物。

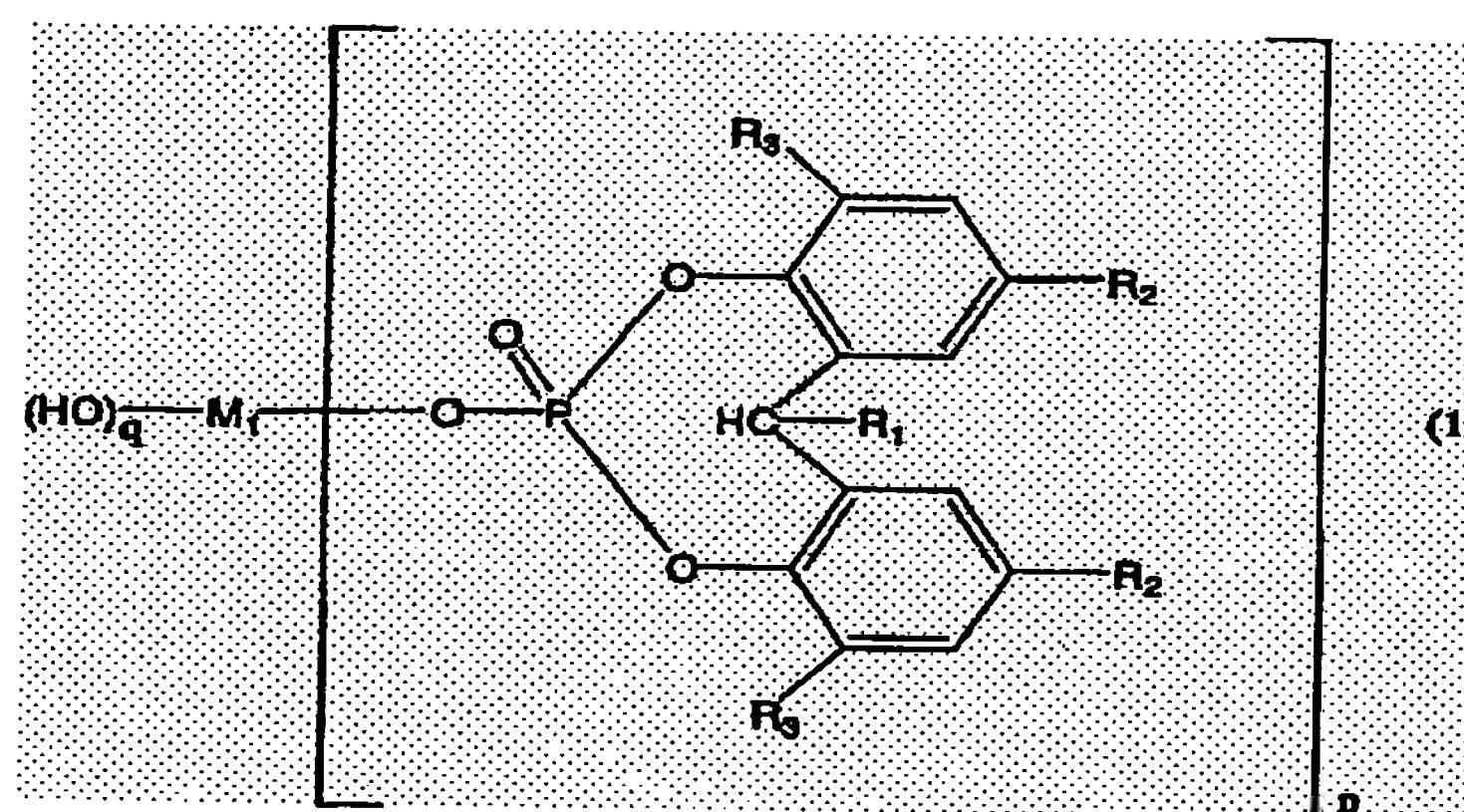
【請求項4】 L-乳酸を主成分とするポリL-乳酸の重量平均分子量は50,000~500,000であり、及び/又は、D-乳酸を主成分とするポリD-乳酸の重量平均分子量は50,000~500,000である、請求項1~3のうちのいずれか1項に記載のポリ乳酸系ポリマー組成物。

【請求項5】 前記ポリL-乳酸と前記ポリD-乳酸の混合重量比が、(L):(D)=10:90~90:1の範囲である、請求項1~4のうちのいずれか1項に記載のポリ乳酸系ポリマー組成物。

【請求項6】 含水珪酸マグネシウム(タルク)の平均粒子径が、10μm以下である、請求項1~5のうちのいずれか1項に記載のポリ乳酸系ポリマー組成物。

【請求項7】 リン酸エステル金属塩(B)が、下記一般式(1)又は(2)：

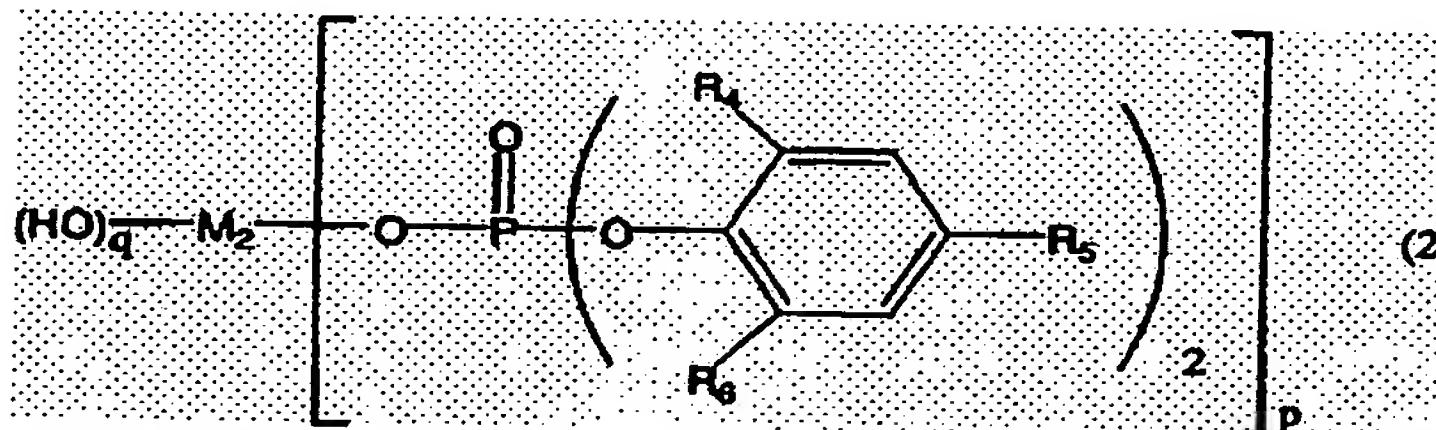
【化1】



(式(1)において、R₁は水素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基を表し、R₂及びR₃は、同一又は異なるてもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1~12のアルキル基を表し、M₁はアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、亜鉛原子又はアルミニウム原子

を表し、pは1又は2を表し、qはM₁がアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は亜鉛原子のときは0を表し、M₁がアルミニウム原子のときは1又は2を表す。)

【化2】



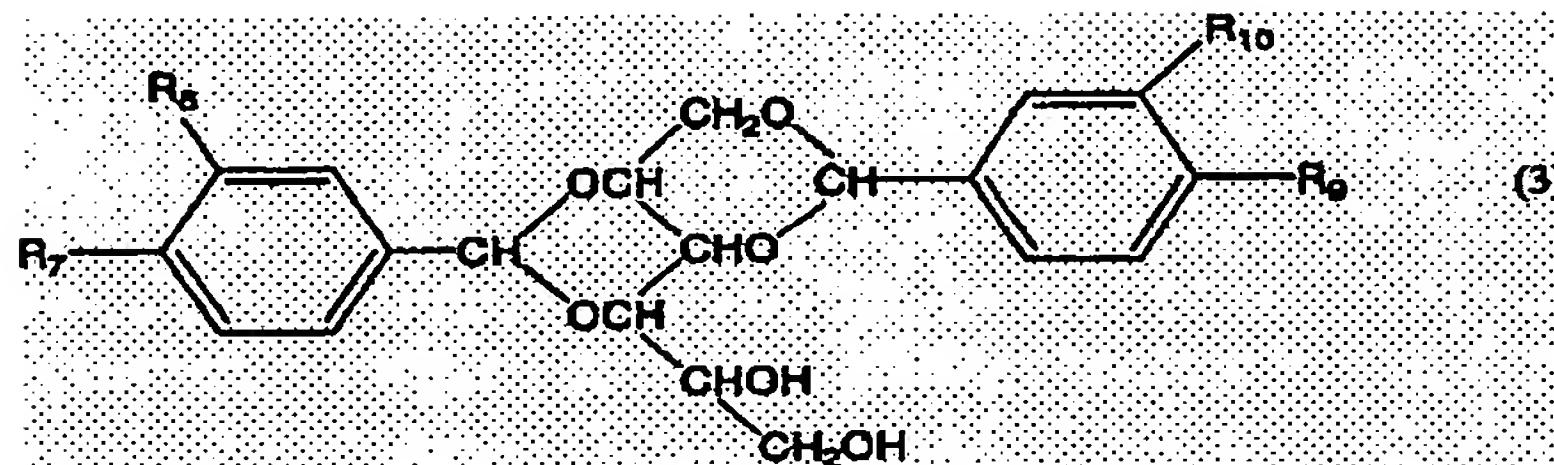
(式(2)において、R₄、R₅及びR₆は、同一又は異なるてもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1~12のアルキル基を表し、M₂はアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、亜鉛原子又はアルミニウム原子を表し、pは1又は2を表し、qはM₂がアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は亜鉛原子のときは0を表し、M₂がアルミニウム原子のときは1又は2を

表す。)で表わされる芳香族有機リン酸エステル金属塩の少なくとも1種を含む、請求項1~6のうちのいずれか1項に記載のポリ乳酸系ポリマー組成物。

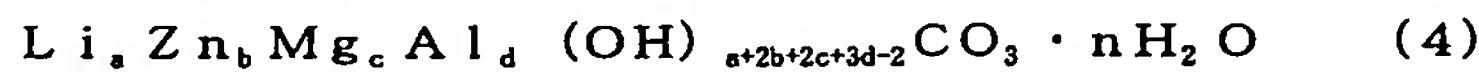
【請求項8】 さらに、結晶核剤として下記一般式

(3)：

【化3】



(式(3)において、R₇及びR₈は、同一又は異なつてもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。但し、R₇及びR₈の少なくとも一方は、炭素原子数1～4のアルキル基を表す。R₉及びR₁₀は、同一又は異なつてもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。但し、R₉及びR₁₀の少なくとも一方は、炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)で表わされるジベンジリデンソルビトール化合物、塩基性無機アルミニウム化合物及び脂肪族カルボン酸金属塩から選ばれる少なくとも1種を含



(式中、aは0～5.0、bは0～3.0、cは0.1～6.0、dは1.0～8.0を示し、nは0～30を示す。)で表される化合物である、請求項9に記載のポリ乳酸系ポリマー組成物。

【請求項11】ステレオコンプレックス形成可能なポリマー(A)が、ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステルを含む、請求項1～10のうちのいずれか1項に記載のポリ乳酸系ポリマー組成物。

【請求項12】請求項1～11のうちのいずれか1項に記載のポリ乳酸系ポリマー組成物を成形して得られた耐熱性ポリ乳酸系ポリマー成形品。

【請求項13】請求項1～11のうちのいずれか1項に記載のポリ乳酸系ポリマー組成物を溶融し、走査型示差熱量計(DSC)における融点以下ガラス転移温度以上の範囲に温度設定された成形機の金型に充填し、結晶化させながら成形することを特徴とする、耐熱性ポリ乳酸系ポリマー成形品の製造方法。

【請求項14】金型温度が、走査型示差熱量計(DSC)における結晶化開始温度以下結晶化終了温度以上の範囲に温度設定されている、請求項13に記載の耐熱性ポリ乳酸系ポリマー成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性や耐衝撃性に優れる成形品が、成形性良く得られるポリ乳酸系ステレオコンプレックスポリマー組成物及び該ポリマー組成物から得られる耐熱性成形品に関する。さらに本発明は、耐熱性ポリ乳酸系ポリマー成形品の製造方法に関する。

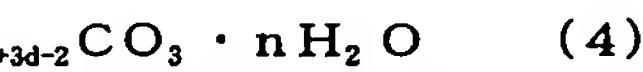
【0002】

【従来の技術】近年、自然環境保護の見地から、自然環

む、請求項1～7のうちのいずれか1項に記載のポリ乳酸系ポリマー組成物。

【請求項9】塩基性無機アルミニウム化合物が、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム又はハイドロタルサイト化合物から選ばれる少なくとも1種である、請求項8に記載のポリ乳酸系ポリマー組成物。

【請求項10】ハイドロタルサイト化合物が下記一般式(4)：



20 境内で分解する生分解性ポリマー及びその成形品が求められ、脂肪族ポリエチレンなどの自然分解性樹脂の研究が活発に行われている。特に、乳酸系ポリマーは融点が140～180℃と十分に高く、しかも透明性に優れるため、包装材料や透明性を生かした成形品等として大いに期待されている。

【0003】しかしながら、乳酸系ポリマーの射出成形等による容器は、剛性には優れているが、耐熱性が低く、あるいは耐熱性と耐衝撃性が共に低く、例えば包装容器では熱湯又は電子レンジを使用することができず、30 用途が限定されている。

【0004】耐熱性を有するには成形加工時に金型冷却を長時間にするか、また、成形後に成形品をアニール処理して高度に結晶化する必要があった。しかし、成形時における長時間の冷却工程は実用的でなく、かつ結晶化が不十分になり易く、また、アニールによる後結晶化は成形品が結晶化する過程で変形しやすい欠点がある。

【0005】結晶化速度を上げる方法として、例えば、特開昭60-86156号公報には、ポリエチレンテレフタレート(PET)の結晶化を促進するため、結晶核剤としてテレフタル酸とレゾルシンを主な構成単位とする全芳香族ポリエチレン微粉末を添加することが記載されている。このように、結晶化を促進させるための核剤を添加する方法が知られている。

【0006】一方、生分解性を有するポリマーにこのような添加剤を加える例として、特開平5-70696号公報、特表平4-504731号公報(WO 90/01521号公報)、米国特許5180765号明細書、特表平6-504799号公報、特開平4-220456号広報、特開平2001-226571号公報が挙げられる。

【0007】特開平5-70696号公報には、プラスチック製容器の材料として、ポリ-3-ヒドロキシブチレート/ポリ-3-ヒドロキシバリレート共重合体、ポリカプロラクトンあるいはポリ乳酸のような生分解性プラスチックに、平均粒径20μm以下の炭酸カルシウム、タルクを重量比で10~40%混合することが開示されている。しかし、この技術は多量の無機充填剤の添加により廃棄後の生分解性プラスチックの分解を促進するものであり、ポリマーを結晶化させて耐熱性を向上させるものではない。

【0008】特表平4-504731号公報(WO 90/01521号公報)には、ラクチド熱可塑性プラスチックへの、シリカ、カオリナイトのような無機化合物の充填剤の添加により、硬度、強度、温度抵抗性の性質を変えることが記載されており、その実施例には、L、DL-ラクチド共重合体に核剤として乳酸カルシウム5重量%を温度170℃の加熱ロールで5分間ブレンドしたところ、そのシートは剛性、強度がありかつ疊っていて、結晶化度が増加したことが記載されている。

【0009】特表平6-504799号公報には、核剤として乳酸塩、安息香酸塩が記載されており、その実施例には、ポリラクチドコポリマーに1%の乳酸カルシウムを配合し、2分間の滞留時間で約85℃に保持した型で射出成形したが、結晶化が不十分のため、更に型中ににおいて約110~135℃でアニーリングした例が記載されている。

【0010】特開平8-193165号公報には、実際に乳酸系ポリマーに核剤として通常のタルク、シリカ、乳酸カルシウム等を使用して射出成形を試みたが、結晶化速度が遅く、また成型物が脆いため、実用に耐えうる成形物を得ることができない。従って、このような乳酸系ポリマーは、通常のタルク、シリカ等を用いて一般の射出成形、ブロー成形、圧縮成形に使用しても、結晶化速度が遅く、得られる成形物の実用耐熱性が100℃以下と低く耐衝撃性も強くないために用途面に制約があると記載されている。

【0011】特開平4-220456号公報には、核剤としてポリグリコール酸及びその誘導体をポリL-ラクチド等に加え、結晶化速度を上昇させることにより、射出成形サイクル時間を短縮させ、かつ、優れた力学的性質を有することが記載されている。射出成形の例として、核剤なしの場合の結晶化温度は、冷却時間60秒で22.6%、核剤添加で45.5%が例示されている。しかし、特開平8-193165号公報によると、実際に乳酸系ポリマーに核剤を入れないで射出成形を試みた所、特開平4-220456号公報に記載されているような、金型温度がガラス転移温度以上の条件では、成形することができなかつたと記載されている。

【0012】特開平2001-226571号公報には、ポリ乳酸にリン酸エステル金属塩系の造核剤を添加する

ことが記載されているが、ステレオポリマーについては記載されていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の従来技術の問題を解決し、耐熱性及び耐衝撃性に優れる成形品が、成形性良く得られるポリ乳酸系ステレオコンプレックスポリマー組成物を提供することにある。また、本発明の目的は、前記ポリマー組成物からなる耐熱性及び耐衝撃性に優れる成形品を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、前記ポリマー組成物から、耐熱性及び耐衝撃性に優れるポリ乳酸系ポリマー成形品を製造する方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、ポリ乳酸を主成分とするステレオコンプレックス形成可能なポリマーに、結晶核剤としてリン酸エステル金属塩を用いて、さらに好ましくは加えて結晶核剤として含水珪酸マグネシウム(タルク)を用いることにより、上記目的を達成し得ることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0015】すなわち本発明は、L-乳酸を主成分とするポリL-乳酸と、D-乳酸を主成分とするポリD-乳酸とからなるポリ乳酸を主成分とするステレオコンプレックス形成可能なポリマー(A)100重量部に、少なくとも1種のリン酸エステル金属塩(B)0.01~5.0重量部を含むポリ乳酸系ポリマー組成物である。

【0016】本発明は、さらに、結晶核剤としてリン酸エステル金属塩(B)に加えて含水珪酸マグネシウム(タルク)0.1重量部以上を含む、前記のポリ乳酸系ポリマー組成物である。

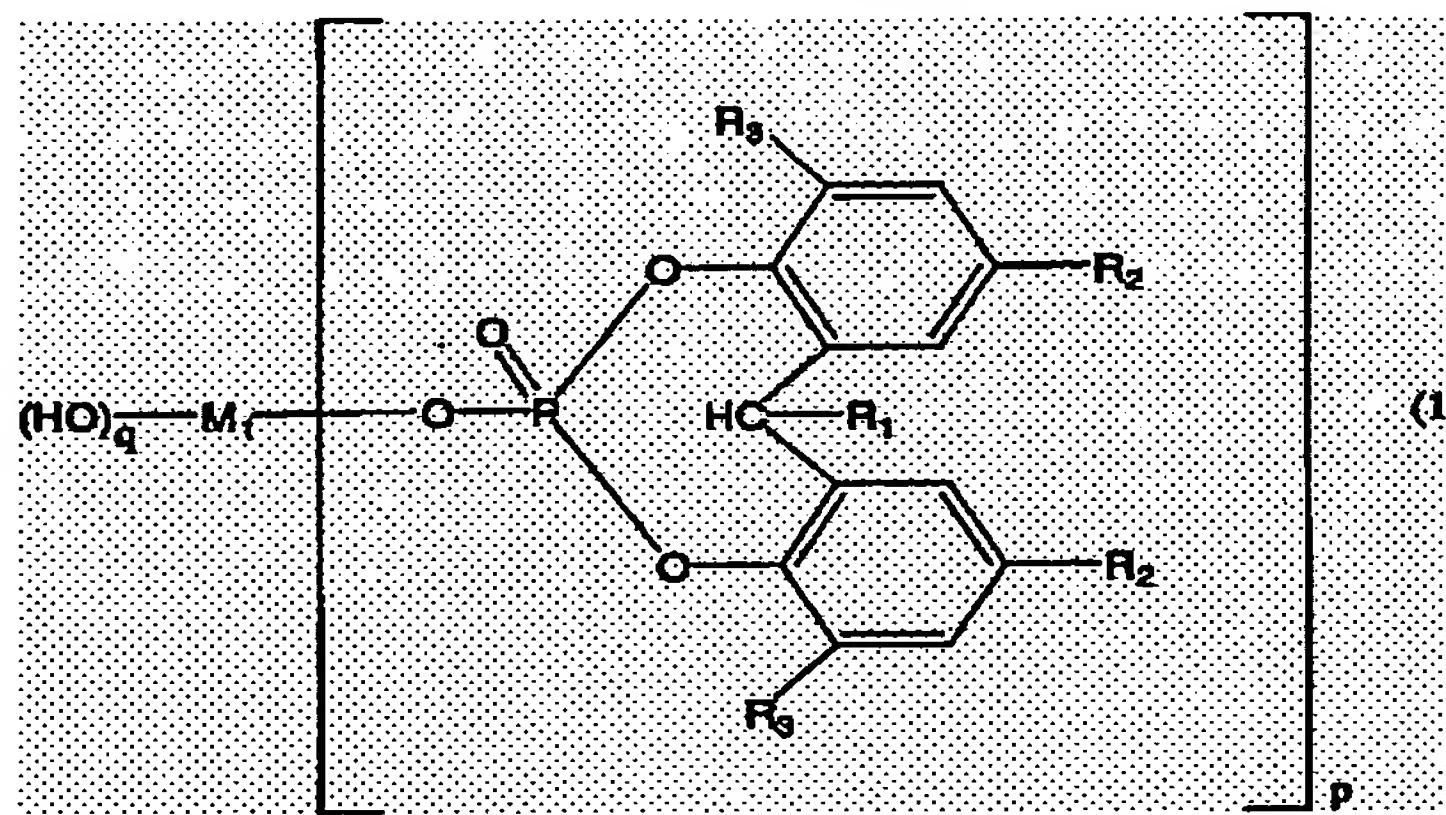
【0017】本発明は、L-乳酸を主成分とするポリL-乳酸は、L-乳酸単位70~100モル%と、D-乳酸単位及び/又は乳酸以外の共重合成分単位0~30モル%とにより構成されており、及び/又は、D-乳酸を主成分とするポリD-乳酸は、D-乳酸単位70~100%と、L-乳酸単位及び/又は乳酸以外の共重合成分単位0~30モル%とにより構成されている、前記のポリ乳酸系ポリマー組成物である。

【0018】本発明は、L-乳酸を主成分とするポリL-乳酸の重量平均分子量は50,000~500,000であり、及び/又は、D-乳酸を主成分とするポリD-乳酸の重量平均分子量は50,000~500,000である、前記のポリ乳酸系ポリマー組成物である。

【0019】本発明は、前記ポリL-乳酸と前記ポリD-乳酸の混合重量比が、(L):(D)=10:90~90:10の範囲である、前記のポリ乳酸系ポリマー組成物である。

【0020】本発明は、含水珪酸マグネシウム(タルク)の平均粒子径が、10μm以下である、前記のポリ乳酸系ポリマー組成物である。

【0021】本発明は、少なくとも1種のリン酸エステル金属塩を含む、前記のポリ乳酸系ポリマー組成物である。



(式(1))において、R₁は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、R₂及びR₃は、同一又は異なるつてもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～12のアルキル基を表し、M₁はアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、亜鉛原子又はアルミニウム原子

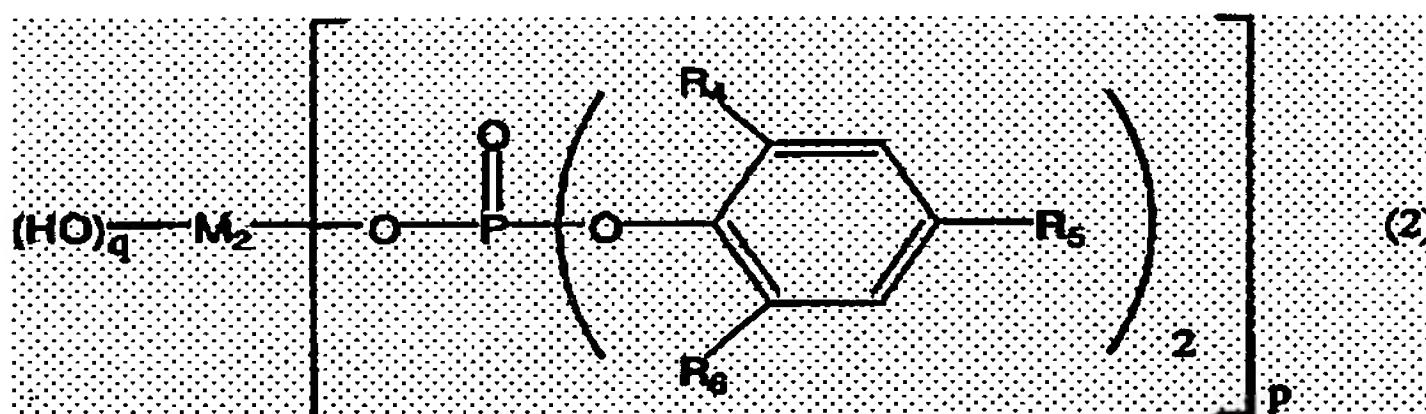
【0022】本発明は、リン酸エステル金属塩(B)が、下記一般式(1)又は(2)：

【化4】

(1)

を表し、pは1又は2を表し、qはM₁がアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は亜鉛原子のときは0を表し、M₁がアルミニウム原子のときは1又は2を表す。)

【化5】



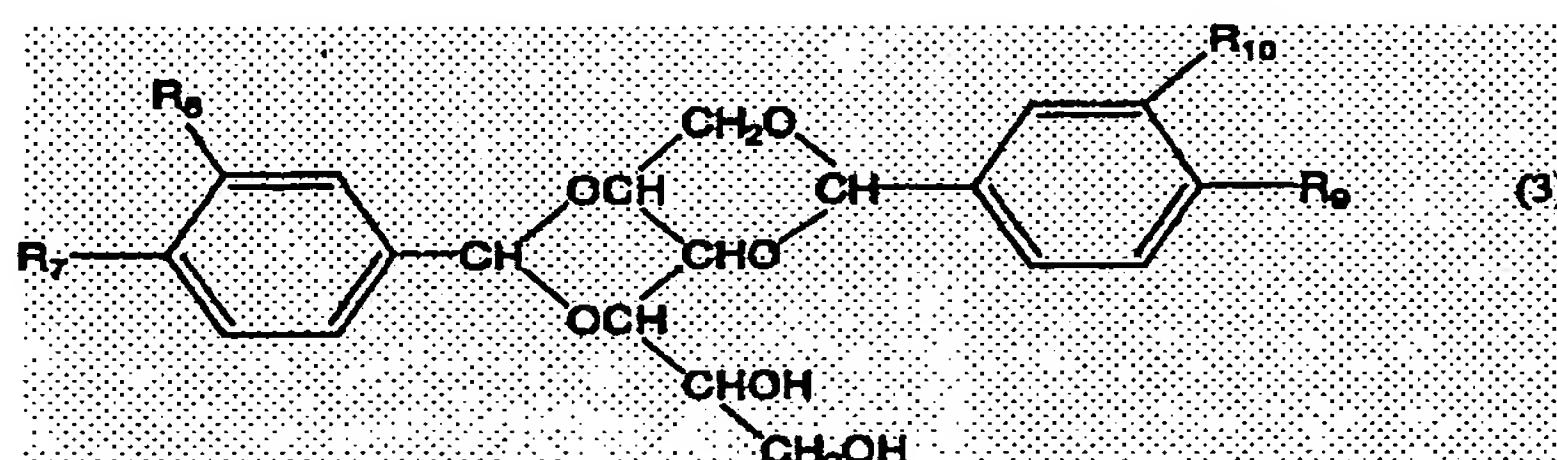
(式(2))において、R₄、R₅及びR₆は、同一又は異なるつてもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～12のアルキル基を表し、M₂はアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、亜鉛原子又はアルミニウム原子を表し、pは1又は2を表し、qはM₂がアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は亜鉛原子のときは0を表し、M₂がアルミニウム原子のときは1又は2を

表す。)で表わされる芳香族有機リン酸エステル金属塩の少なくとも1種を含む、請求項1～7のうちのいずれか1項に記載のポリ乳酸系ポリマー組成物。

【0023】本発明は、結晶化促進剤(B)が、下記一般式(3)：

【化6】

35



(式(3))において、R₇及びR₈は、同一又は異なるつてもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。但し、R₇及びR₈の少なくとも一方は、炭素原子数1～4のアルキル基を表す。R₉及びR₁₀は、同一又は異なるつてもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。但し、R₉及びR₁₀の少なくとも一方は、炭素原子数1～4の

アルキル基を表す。)で表わされるジベンジリデンソルビトール化合物、塩基性無機アルミニウム化合物及び脂肪族カルボン酸金属塩から選ばれる少なくとも1種を含む、前記のポリ乳酸系ポリマー組成物である。

【0024】本発明は、塩基性無機アルミニウム化合物は、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム又はハイドロタルサイト化合物から選ばれる少

なくとも1種である、前記のボリ乳酸系ポリマー組成物である。

【0025】本発明は、ステレオコンプレックス形成可能なポリマー(A)が、ボリ乳酸以外の脂肪族ポリエステルを含む、前記のボリ乳酸系ポリマー組成物である。

【0026】本発明は、前記のいずれかのボリ乳酸系ポリマー組成物を成形して得られた耐熱性ボリ乳酸系ポリマー成形品である。

【0027】本発明は、前記のいずれかのボリ乳酸系ポリマー組成物を溶融し、走査型示差熱量計(DSC)における融点以下ガラス転移温度以上の範囲に温度設定された成形機の金型に充填し、結晶化させながら成形することを特徴とする、耐熱性ボリ乳酸系ポリマー成形品の製造方法である。

【0028】本発明は、金型温度が、走査型示差熱量計(DSC)における結晶化開始温度以下結晶化終了温度以上の範囲に温度設定されている、前記の耐熱性ボリ乳酸系ポリマー成形品の製造方法である。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明において、ステレオコンプレックス形成可能なポリマー(A)は、L-乳酸を主成分とするポリL-乳酸と、D-乳酸を主成分とするポリD-乳酸とからなるポリ乳酸を主成分とする。前記ポリ乳酸は、ステレオコンプレックス形成可能であればよく、ポリ乳酸ホモポリマーの他、ポリ乳酸コポリマーを含む。また、ステレオコンプレックス形成可能なポリマー(A)は、ステレオコンプレックス形成可能な前記ポリ乳酸が主成分であれば、他のポリマーがブレンドされたものでも良い。

【0030】L-乳酸を主成分とするポリL-乳酸は、L-乳酸単位70～100モル%と、D-乳酸単位及び／又は乳酸以外の共重合成分単位0～30モル%により構成されていることが好ましい。同様に、D-乳酸を主成分とするポリD-乳酸は、D-乳酸単位70～100%と、L-乳酸単位及び／又は乳酸以外の共重合成分単位0～30モル%により構成されていることが好ましい。L-乳酸を主成分とするポリL-乳酸、及びD-乳酸を主成分とするポリD-乳酸が、この範囲のモノマー単位から構成されていることにより、ステレオコンプレックスの形成が容易となる。

【0031】前記ポリL-乳酸の重量平均分子量は50,000～500,000であることが好ましく、100,000～250,000であることがより好ましい。同様に、前記ポリD-乳酸の重量平均分子量は50,000～500,000であることが好ましく、100,000～250,000であることがより好ましい。前記ポリL-乳酸又は前記ポリD-乳酸の重量平均分子量が50,000未満の場合、得られる成形品の強度が不充分となる傾向にあり、重量平均分子量500,000を超える、ポリマー組成物の流動性が悪いため成

形加工が困難となる傾向にある。

【0032】前記ポリL-乳酸と前記ポリD-乳酸の混合重量比は、特に限定されないが、(L) : (D) = 10 : 90～90 : 10の範囲であることが好ましい。この範囲とすることにより、ステレオコンプレックスの形成が容易となる。

【0033】前記ポリL-乳酸は、30モル%までの乳酸以外の共重合成分単位を含む場合がある。同様に、前記ポリD-乳酸は、30モル%までの乳酸以外の共重合成分単位を含む場合がある。このような乳酸以外の共重合モノマー成分は、乳酸モノマー又はラクチドと共に重合可能な他のモノマー成分である。他のモノマー成分としては、2個以上のエステル結合形成性の官能基を持つジカルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等、及びこれら種々の構成成分より成る各種ポリエステル、各種ポリエーテル、各種ポリカーボネート等が挙げられる。

【0034】ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。

【0035】多価アルコールの例としては、ビスフェノールにエチレンオキサイドを付加反応させたものなどの芳香族多価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、グリセリン、ソルビタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のエーテルグリコール等が挙げられる。

【0036】ヒドロキシカルボン酸の例としては、グリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸、その他特開平6-184417号公報に記載されているもの等が挙げられる。

【0037】ラクトンとしては、グリコリド、 ϵ -カプロラクトングリコリド、 ϵ -カプロラクトン、 β -ブロピオラクトン、 δ -ブチロラクトン、 β -又は γ -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられる。

【0038】ポリ乳酸は、従来公知の方法で合成されるものである。すなわち、特開平7-33861号公報、特開昭59-96123号公報、高分子討論会予稿集第44巻、3198-3199頁に記載のような乳酸モノマーからの直接脱水縮合、又は乳酸環状二量体ラクチドの開環重合によって合成することができる。

【0039】前記ポリL-乳酸又は前記ポリD-乳酸を得るに際して、直接脱水縮合を行う場合、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、又はこれらの混合物のいずれの乳酸を、前述のモノマー単位のモル%となるように用いる。また、開環重合を行う場合においても、L-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、meso-ラクチ

ド、又はこれらの混合物のいずれのラクチドを、前述のモノマー単位のモル%となるように用いる。

【0040】ラクチドの合成、精製及び重合操作は、例えば米国特許4057537号明細書、公開欧州特許出願第261572号明細書、Polymer Bulletin, 14, 49 1-495 (1985)、及びMakromol Chem., 187, 1611-1628 (1986)等の文献に様々に記載されている。

【0041】この重合反応に用いる触媒は、特に限定されるものではないが、公知の乳酸重合用触媒を用いることができる。例えば、乳酸スズ、酒石酸スズ、ジカプリル酸スズ、ジラウリル酸スズ、ジパルミチン酸スズ、ジステアリン酸スズ、ジオレイン酸スズ、 α -ナフトエ酸スズ、 β -ナフトエ酸スズ、オクチル酸スズ等のスズ系化合物、粉末スズ、酸化スズ；亜鉛末、ハロゲン化亜鉛、酸化亜鉛、有機亜鉛系化合物；テトラプロピルチタネート等のチタン系化合物；ジルコニウムイソプロポキシド等のジルコニウム系化合物；三酸化アンチモン等のアンチモン系化合物；酸化ビスマス(III)等のビスマス系化合物；酸化アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウム系化合物等を挙げることができる。

【0042】これらの中でも、スズ又はスズ化合物からなる触媒が活性の点から特に好ましい。これらの触媒の使用量は、例えば開環重合を行う場合、ラクチドに対して0.001~5重量%程度である。

【0043】重合反応は、上記触媒の存在下、触媒種によって異なるが、通常100~220°Cの温度で行うことができる。また、特開平7-247345号公報に記載のような2段階重合を行うことも好ましい。

【0044】ステレオコンプレックス形成可能なポリマー(A)は、ステレオコンプレックス形成可能な前記ポリ乳酸が主成分であれば、他のポリマーがブレンドされたものでも良い。他のポリマーとしては、ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステルが挙げられる。ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステルのブレンドにより成形品に柔軟性、耐衝撃性を付与することができる。ブレンドの重量割合は、通常、前記ポリ乳酸100重量部に対して、ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル10~100重量部程度である。

【0045】本発明において、ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル(以下、単に「脂肪族ポリエステル」という)は、1種のポリマー又は2種以上のポリマーの複合でも良く、例えばポリマーとしては、脂肪族カルボン酸成分と脂肪族アルコール成分とからなるポリマーや、 ϵ -カプロラクトンなど環状無水物を開環重合して得られた脂肪族ヒドロキシカルボン酸ポリマーなどが挙げられる。これらを得るには、直接重合して高分子量物を得る方法と、オリゴマー程度に重合した後、鎖延長剤等で高分子量物を得る間接的な方法がある。また脂肪族ポリエステルは、主として上記脂肪族モノマー成分を含んで構

成されるポリマーであれば、共重合体であってもよく、あるいは他樹脂との混合物であってもよい。

【0046】本発明に使用される脂肪族ポリエステルは、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとからなることが好ましい。脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、ドデカン酸などの化合物、又はこれらの無水物や誘導体が挙げられる。一方、脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、シクロヘキサンジメタノールなどのグリコール系化合物、及びこれらの誘導体が一般的である。これらの脂肪族ジカルボン酸や脂肪族ジオールはいずれも、炭素数2~10のアルキレン基、シクロ環基又はシクロアルキレン基をもつモノマー化合物である。これら脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールの中から選択されたモノマー化合物の縮重合により脂肪族ポリエステルが製造される。カルボン酸成分或いはアルコール成分のいずれにおいても、2種以上用いても構わない。

【0047】また、溶融粘度の向上のためにポリマー中に分岐を設ける目的で、脂肪族ポリエステルの成分として、3官能以上の多官能のカルボン酸、アルコール或いはヒドロキシカルボン酸を用いても構わない。これらの成分は、多量に用いると得られるポリマーが架橋構造を持ち、熱可塑性でなくなったり、熱可塑性であっても部分的に高度に架橋構造をもつたミクロゲルを生じる場合がある。従って、これら3官能以上の成分は、ポリマー中に含まれる割合はごくわずかで、ポリマーの化学的性質、物理的性質を大きく左右するものではない程度に含まれる。多官能成分としては、リンゴ酸、酒石酸、グエン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸或いはペンタエリスリットやトリメチロールプロパンなどを用いることができる。

【0048】脂肪族ポリエステルの製造方法のうち、直接重合法は、上記の化合物を選択して化合物中に含まれる、あるいは重合中に発生する水分を除去しながら高分子量物を得る方法である。また、間接重合法は、上記化合物を選択してオリゴマー程度に重合した後、分子量増大を目的として、少量の鎖延長剤、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物を使用して高分子量化する方法である。あるいはカーボネート化合物を用いて脂肪族ポリエステルカーボネートを得る方法がある。

【0049】本発明のポリ乳酸系ポリマー組成物は、前記ポリ乳酸を主成分とするステレオコンプレックス形成可能なポリマー(A)100重量部に、結晶核剤として、少なくとも1種のリン酸エステル金属塩(B)0.01~5.0重量部を含む。さらに、加えてポリ乳酸系ポリマー組成物は、含水珪酸マグネシウム(タルク)

0. 1重量部以上を含むことが好ましい。

【0050】本発明において、リン酸エステル金属塩(B)に加え、含水珪酸マグネシウム(タルク)を含有することにより、ポリマー組成物の結晶核の形成が容易になり、結晶化がさらに促進されると共に、結晶サイズが微細化され、物理的特性がより向上できる。

【0051】含水珪酸マグネシウム(タルク)の平均粒子径は10μm以下であることが好ましく、1~5μmであることがより好ましい。10μmを超える平均粒子径の含水珪酸マグネシウム(タルク)用いても効果はあるが、10μm以下の場合はより結晶核の形成促進効果が高く、成形品の耐熱性がより向上できる。

【0052】含水珪酸マグネシウム(タルク)の配合量は、0.1重量部以上、例えば0.1~5.0重量部とすることが好ましく、0.1~3.0重量部とすることがより好ましい。0.1重量部未満の配合量では、添加の効果があまり得られず、5.0重量部以上の配合量とすると、ポリマー組成物に白濁が生じることがあるので、透明性が要求される成形品用途には不向きである。また、含水珪酸マグネシウム(タルク)を、成形品の剛性を向上させる目的で無機フィラーとして用いて5.0重量部以上の配合量とすることも可能である。この場合には、含水珪酸マグネシウム(タルク)の配合量は、5.0重量部以上100重量部以下の範囲から適宜選択される。

【0053】本発明において用いられる、リン酸エステル金属塩(B)の好ましいものとして、前記一般式(1)又は(2)で表される芳香族有機リン酸エステル金属塩が挙げられる。芳香族有機リン酸エステル金属塩(B)は、1種類のもの或いは複数種類のものを併用することも出来る。

【0054】式(1)において、R₁は水素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基を表す。R₁で示される炭素原子数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第2ブチル、イソブチルなどが挙げられる。R₂及びR₃は、同一又は異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1~12のアルキル基を表す。R₂及びR₃で示される炭素原子数1~12のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第2ブチル、第3ブチル、アミル、第3アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第3オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、第3ドデシルなどが挙げられる。M₁は、Na、K、Li等のアルカリ金属原子、Mg、Ca等のアルカリ土類金属原子、亜鉛原子又はアルミニウム原子を表す。pは1又は2を表し、qはM₁がアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は亜鉛原子のときは0を表し、M₁がアルミニウム原子のときは1又は2を表す。

【0055】式(1)で表されるリン酸エステル金属塩のうち、好ましいものとしては、例えば、R₁:H、R₂:t-ブチル基、R₃:t-ブチル基のものが挙げられる。

05 【0056】式(2)において、R₄、R₅及びR₆は、同一又は異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1~12のアルキル基を表す。R₄、R₅及びR₆で示される炭素原子数1~12のアルキル基としては、式(1)におけるR₂及びR₃で挙げたのと同様のアルキル基が例示される。M₂は、Na、K、Li等のアルカリ金属原子、Mg、Ca等のアルカリ土類金属原子、亜鉛原子又はアルミニウム原子を表す。pは1又は2を表し、qはM₂がアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は亜鉛原子のときは0を表し、M₂がアルミニウム原子のときは1又は2を表す。

【0057】式(2)で表されるリン酸エステル金属塩のうち、好ましいものとしては、例えば、R₄:メチル基、R₅:t-ブチル基、R₆:メチル基のものが挙げられる。

20 【0058】リン酸エステル金属塩系結晶核剤のうち市販されているものとしては、例えば旭電化(株)製アデカスタブNA-10、NA-11、NA-21、NA-30、NA-35等があり、それぞれの使用目的に応じて種類、グレードを任意に選択することができる。

25 【0059】芳香族有機リン酸エステル金属塩の合成方法は特に限定されるものではなく、公知のいかなる方法により合成されたものでもよい。

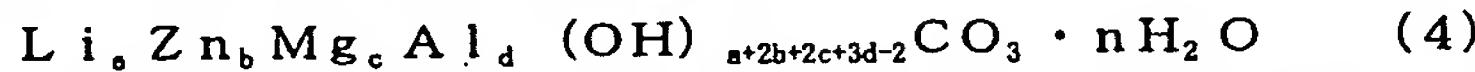
【0060】本発明のポリ乳酸系ポリマー組成物は、前記芳香族有機リン酸エステル金属塩の他に、さらに、前記一般式(3)で表わされるジベンジリデンソルビトール化合物、塩基性無機アルミニウム化合物及び脂肪族カルボン酸金属塩から選ばれる少なくとも1種を含むことも好ましい。

30 【0061】ジベンジリデンソルビトール化合物を表す式(3)において、R₇及びR₈は、同一又は異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基を表す。但し、R₇及びR₈の少なくとも一方は、炭素原子数1~4のアルキル基を表す。R₇及びR₈で示される炭素原子数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第2ブチル、イソブチル、第2ブチル、第3ブチルなどが挙げられ、メチル基が好ましい。

35 R₉及びR₁₀は、同一又は異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基を表す。但し、R₉及びR₁₀の少なくとも一方は、炭素原子数1~4のアルキル基を表す。

40 R₉及びR₁₀で示される炭素原子数1~4のアルキル基としては、R₇及びR₈で挙げたのと同様のアルキル基が例示され、メチル基が好ましい。ジベンジリデンソルビトール化合物としては、R₇:メチル基、R₈:H、R₉:メチル基、R₁₀:Hのものが好ましい。

【0062】本発明に用いられる塩基性無機アルミニウム化合物とは、酸性物質の吸着能を有する無機アルミニウム化合物であり、例えば、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム、下記式で表されるハ



(式中、aは0~5.0、bは0~3.0、cは0.1~6.0、dは1.0~8.0を示し、nは0~30を示す。)

【0064】本発明に用いられるハイドロタルサイト化合物としては、天然物であってもよく、また合成品であってもよい。合成方法としては、特公昭46-2280号公報、特公昭50-30039号公報、特公昭51-29129号公報、特開昭61-174270号公報、特開平6-248109号公報などに記載の公知の方法を例示することができる。また、本発明においては、その結晶構造、結晶粒子径などに制限されることなく使用することが可能である。ハイドロタルサイト化合物としては、前記一般式(4)で表される化合物が好ましく、特にリチウムを含有する化合物が好ましい。具体的には、 $\text{Li}_{1.8}\text{Mg}_{0.6}\text{Al}_4(\text{OH})_{18}\text{CO}_3 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{14}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_{1.6}\text{Mg}_{1.2}\text{Al}_4(\text{OH})_{14}\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_{2.4}\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_4(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 4.6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_{3.2}\text{Mg}_{2.4}\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_{2.4}\text{Mg}_{0.8}\text{Al}_6(\text{OH})_{20}\text{CO}_3 \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$ などが挙げられる。また、市販品としては富士化学株式会社製のLMAが挙げられる。

【0065】また、上記ハイドロタルサイト化合物の表面をステアリン酸のごとき高級脂肪酸、オレイン酸アルカリ金属塩のごとき高級脂肪酸金属塩、ドデシルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩のごとき有機スルホン酸金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル又はワックスなどで被覆したものも使用できる。

【0066】本発明に用いられる脂肪族カルボン酸金属塩を構成する脂肪族カルボン酸としては、例えば、オクチル酸、ネオオクチル酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、ベヘン酸、トリアコンタン酸などの炭素原子数8~30の脂肪族カルボン酸などが挙げられる。また脂肪族カルボン酸金属塩を構成する金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属；マグネシウム、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属；他の金属としては、アルミニウム、鉛、亜鉛などが挙げられる。これらは、塩基性であっても中性塩であってもよいが、好ましくは中性塩が多い。

【0067】本発明において、リン酸エステル金属塩の添加量はステレオコンプレックス形成可能なポリマー(A)100重量部に対して0.01~5.0重量部であり、好ましくは0.1~3重量部である。リン酸エステル金属塩の添加量が0.01重量部未満の場合は、添加の効果が不十分となる場合があり、一方、5.0重量

イドロタルサイト類等が挙げられ、その粒径及び結晶水の有無にかかわらずに用いることができる。

【0063】



部を越えるとポリ乳酸系ポリマーからの成形品の物性が低下するため好ましくない。リン酸エステル金属塩に加えて、さらに前記ジベンジリデンソルビトール化合物、塩基性無機アルミニウム化合物及び脂肪族カルボン酸金属塩から選ばれる少なくとも一種を用いる場合には、これらの使用量には特に制限はないが、前記ポリマー(A)100重量部に対して0.1~5.0重量部でリン酸エステル金属塩に対して0.1~10倍量となる範囲で用いることが好ましい。これらの添加量および使用割合は、乳酸系ポリマーの種類や、目的の成形品に応じて適宜選択される。

【0068】本発明において、リン酸エステル金属塩および必要に応じて用いられる含水珪酸マグネシウム(タルク)、ジベンジリデンソルビトール化合物、塩基性無機アルミニウム化合物及び脂肪族カルボン酸金属塩を配合する方法は、特に制限されるものではなく、従来公知の方法によって行うことができる。例えば、乳酸系ポリマー粉末あるいはペレットと添加剤各成分とをそれぞれドライブレンドで混合してもよく、添加剤成分の一部をプリブレンドして他の成分を後でドライブレンドしても構わない。例えば、ミルロール、バンバーリミキサー、スーパーミキサー等を用いて混合し、単軸あるいは二軸押出機等を用いて混練すれば良い。この混合混練は、通常120~220°C程度の温度で行われる。また、乳酸系ポリマーの重合段階で、添加剤成分を添加しても構わない。また、添加剤各成分を高濃度で含有するマスター バッチを生成し、これを乳酸系ポリマーに添加する方法などを用いることができる。

【0069】さらに本発明におけるポリ乳酸系ポリマー組成物には、必要に応じて、従来公知の可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、各種フィラー、帯電防止剤、離型剤、香料、滑剤、難燃剤、発泡剤、充填剤、抗菌・抗カビ剤、他の核形成剤等の各種添加剤が配合されていても良い。

【0070】本発明は、上記ポリ乳酸系ポリマー組成物から得られる耐熱性成形品及びその製造方法にも関する。

【0071】ポリ乳酸系ポリマー組成物を結晶化するには、成形物を結晶化可能な温度でアニーリングする方法があるが、アニーリングの結晶化過程で成形品が変形しやすい欠点がある。そこで、ポリ乳酸系ポリマー組成物組成物を成形するときに、成形金型を結晶化可能な温度に設定し、一定時間保持する方法が考えられる。

【0072】本発明においては、ポリ乳酸系ポリマー組成物を溶融し、結晶化可能な温度すなわち走査型示差熱

量計(DSC)における融点以下ガラス転移温度以上の温度範囲、好ましくは結晶化開始温度以下結晶化終了温度以上の温度範囲に設定された成形機の金型に充填し一定時間保持することにより、結晶化させながら成形する。本発明のボリ乳酸系ポリマー組成物は、上述のようにリン酸エステル金属塩を含んで構成されているので、好ましい場合にはさらに含水珪酸マグネシウム(タルク)を含んで構成されているので、金型内にて結晶化が完了し、耐熱性及び耐衝撃性に優れたボリ乳酸系ポリマー成形品が得られる。

【0073】金型温度の設定は、成形するボリ乳酸系ポリマー組成物の種類により異なるので、あらかじめDSC法により結晶化温度(結晶化ピーク温度、結晶化開始温度、結晶化終了温度)を測定し、融点以下ガラス転移温度以上の温度範囲、好ましくは結晶化開始温度以下結晶化終了温度以上の温度範囲とする。この温度範囲であれば、容易に結晶化し、さらには寸法精度の良い成形品を得ることができる。この範囲をはずれると、結晶化が遅くなり、成形時の固化時間も長くなるため実用上適さない。

【0074】本発明のボリ乳酸系ポリマー組成物を成形するに際しては、一般のプラスチックと同様の射出成形、ブロー成形、真空成形、圧縮成形等の成形を行うことができ、棒、ビン、容器等の各種成形品を容易に得ることができる。

【0075】本発明の好ましい形態においては、含水珪酸マグネシウム(タルク)とリン酸エステル金属塩とを併用することが重要である。含水珪酸マグネシウム(タルク)がボリ乳酸の結晶核剤として有効であることは、以前から知られているが、これをステレオコンプレックス形成可能なポリマーに応用した場合、結晶核形成促進効果は認められるものの結晶化ピークはダブルピークとなり、ステレオ結晶とボリ乳酸ホモ結晶とが混在する結晶となる。また、リン酸エステル金属塩もボリ乳酸の結晶化を促進する効果は認められるが、単独で使用した場合は、タルクに比べて結晶化温度が低く、結晶化速度は遅い。ステレオコンプレックス形成可能なポリマーにこれらを併用した場合のみ、結晶化温度が高く、かつ結晶化熱量の大きなシングルの結晶化ピークが得られる。又、この方法で得られた結晶化ポリマーは従来のステレオコンプレックス結晶の融点230℃よりも低い、210℃程度の融点であり、従来のステレオポリマーの成形加工において問題であった加工適性も向上でき、かつ従来のボリ乳酸ホモポリマーよりも優れた耐熱性を示す。

【0076】本発明において、結晶化温度及び結晶化熱量は走査型示差熱量計(島津製作所製、DSC-60)により測定した。10mgのペレットサンプルを50℃/minで室温～250℃まで昇温し、5分間保持してサンプルを均質化した後、5℃/minの速度で降温させ、その過程での結晶化開始温度、結晶化ピーク温度、

結晶化終了温度を測定した。また、この時の結晶化ピークの大きさ(結晶化熱量)を耐熱性の指標とした。すなわち、降温過程における結晶化熱量が大きいほど、結晶化が促進されており、耐熱性が優れている。その後、さらにサンプルを10℃/minの速度で250℃まで昇温させる過程のDSCを測定することにより、得られた結晶の融点を測定した。

【0077】本発明において、高荷重たわみ温度は、JIS K 7207A法により高荷重たわみ温度を測定し、耐熱性の指標とした。高荷重たわみ温度とは、加熱浴槽中の試験片に1.8MPaの曲げ応力を加えながら、一定速度で伝熱媒体を昇温させ、試験片が規定のたわみ量に達した時の伝熱媒体の温度をいう。本発明の耐熱性ボリ乳酸系樹脂成形品の高荷重たわみ温度は、結晶化促進剤の添加量によって異なるが、例えば家電用品の比較的高温にさらされないような部品においても、実用上80℃以上であり、90℃以上が好ましく、100℃以上がより好ましい。上限は定められないが、140℃程度である。

【0078】本発明において、乳酸系ポリマーの重量平均分子量(Mw)はGPC分析によるポリスチレン換算値である。

【0079】
【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0080】【実施例1】ポリL-乳酸((株)島津製作所製「ラクティ」、Mw=180000)50重量部と、D-ラクチドより合成したポリD-乳酸(Mw=180000)50重量部と、(アルミニウムビス(2,2'-メチレンビス-4,6-ジ第三ブチルフェニルホスフェート)・ハイドロキサイド)0.5重量部、ミリスチン酸リチウム0.2重量部およびリチウム含有ハイドロタルサイト化合物Li_{1.8}Mg_{0.6}Al₄(OH)₁₈CO₃・3.

35 6H₂O 0.3重量部とをドライブレンドし、220℃に設定された二軸混練押出機にて平均滞留時間4分で溶融混合し、口金よりストランド状に押出し、水冷後、乳酸系ステレオポリマー組成物のチップC1を得た。

【0081】得られたチップC1のDSCを測定した結果、結晶化ピーク温度は143℃、結晶化開始温度は160℃、結晶化終了温度は130℃、結晶化熱量は49J/gであった。又、ガラス転移温度は58.4℃、融点は204℃单一ピークであった。

【0082】さらに得られたチップC1を120℃で窒素雰囲気下送風乾燥し、絶乾状態にした後、金型温度140℃に設定し、射出成形により短冊状試験片の作成を行った。得られた試験片により、成形品の高荷重たわみ温度を測定した結果、132℃であった。試験片は耐衝撃性にも優れていた。

【0083】【実施例2】ポリL-乳酸((株)島津製

ポリ乳酸系ポリマー組成物、成形品及びその製造方法

特開2003-192884

作所製「ラクティ」、 $M_w = 180000$) 50重量部と、D-ラクチドより合成したポリD-乳酸 ($M_w = 180000$) 50重量部と、結晶核剤として微粉タルク (Micro Ace P6、日本タルク製レーザー回折法による平均粒子径: $4 \mu\text{m}$) 1重量部と、(アルミニウムビス (2, 2'-メチレンビス-4, 6-ジ第三ブチルフェニルホスフェート) · ハイドロキサイド) 0.5重量部およびリチウム含有ハイドロタルサイト化合物 $\text{Li}_{1.8}\text{Mg}_{0.6}\text{Al}_4(\text{OH})_{18}\text{CO}_3 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$ 0.5重量部とをドライブレンンドし、220°Cに設定された二軸混練押出機にて平均滞留時間4分で溶融混合し、口金よりストランド状に押出し、水冷後、乳酸系ステレオポリマー組成物のチップC 2を得た。

【0084】得られたチップC 2のDSCを測定した結果、結晶化ピーク温度は171°C、結晶化開始温度は184°C、結晶化終了温度は150°C、結晶化熱量は58J/gであった。また、ガラス転移温度は60.2°C、融点は209°C単一ピークであった。

【0085】さらに得られたチップC 2を120°Cで窒素雰囲気下送風乾燥し、絶乾状態にした後、金型温度170°Cに設定し、射出成形により短冊状試験片の作成を行った。得られた試験片により、成形品の高荷重たわみ温度を測定した結果、150°Cであった。試験片は耐衝撃性にも優れていた。

【0086】[比較例1] ポリL-乳酸 ((株)島津製作所製「ラクティ」、 $M_w = 180000$) 50重量部と、D-ラクチドより合成したポリD-乳酸 ($M_w = 180000$) 50重量部とを、220°Cに設定された二軸混練押出機にて平均滞留時間4分で溶融混合し、口金よりストランド状に押出し、水冷後、乳酸系ステレオポリマー組成物のチップC 3を得た。

【0087】得られたチップC 3のDSCを測定した結果、結晶化ピーク温度は118°C (138°Cにも変曲点を持つ)、結晶化開始温度は165°C、結晶化終了温度は90°C、結晶化熱量は37J/gのブロードなピークであった。また、ガラス転移温度は58.4°C、融点は168°Cのホモ結晶と215°Cのステレオ結晶のダブルピークであった。

【0088】さらに得られたチップC 3を120°Cで窒素雰囲気下送風乾燥し、絶乾状態にした後、金型温度120°Cに設定し、射出成形により短冊状試験片の作成を行った。得られた試験片により、成形品の高荷重たわみ温度を測定した結果、70°Cであった。

【0089】[比較例2] ポリL-乳酸 ((株)島津製

作所製「ラクティ」、 $M_w = 180000$) 50重量部と、D-ラクチドより合成したポリD-乳酸 ($M_w = 180000$) 50重量部と、微粉タルク (Micro Ace P6、日本タルク製) 1重量部とをドライブレンンドし、220°Cに設定された二軸混練押出機にて平均滞留時間4分で溶融混合し、口金よりストランド状に押出し、水冷後、乳酸系ステレオポリマー組成物のチップC 4を得た。

【0090】得られたチップC 4のDSCを測定した結果、結晶化ピーク温度は175°C、134°C、結晶化開始温度はそれぞれ190°C、144°C、結晶化終了温度は168°C、130°Cのダブルピークであった、結晶化熱量はそれぞれ38J/g、14J/gであった。この場合、高温側のピークはステレオ結晶に由来するが、低温側はホモ結晶に由来するピークであり、得られたサンプルは完全なステレオ結晶にはなっていなかったことを意味する。また、ガラス転移温度は59.3°C、融点は170°Cのホモ結晶と218°Cのステレオ結晶のダブルピークであった。

【0091】さらに得られたチップC 4を120°Cで窒素雰囲気下送風乾燥し、絶乾状態にした後、金型温度170°Cに設定し、射出成形により短冊状試験片の作成を行った。得られた試験片により、成形品の高荷重たわみ温度を測定した結果、75°Cであった。

【0092】実施例1、2及び比較例1、2のDSC測定の降温結晶化ピークのチャートを図1に示す。

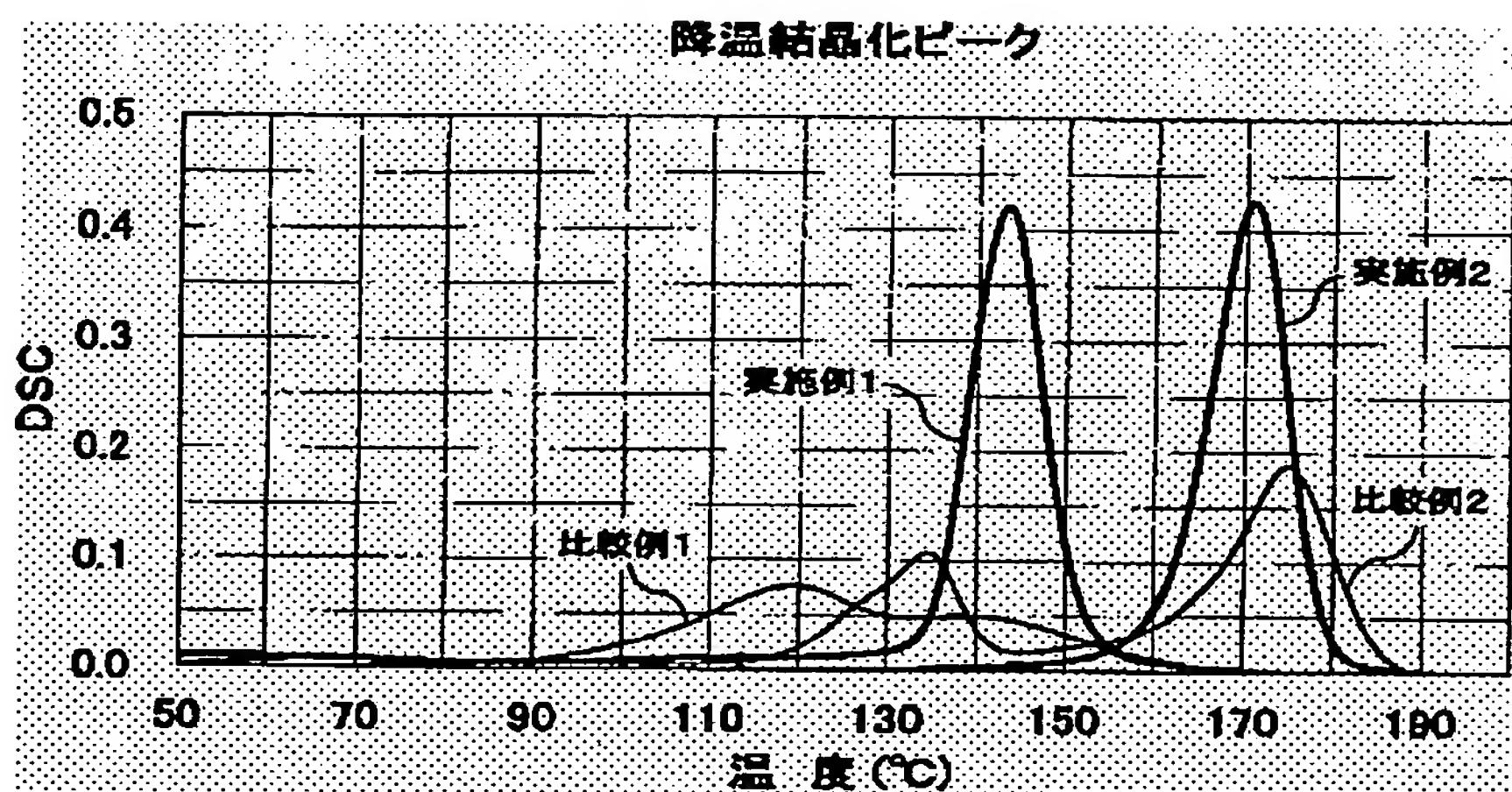
【0093】【発明の効果】本発明によれば、ポリ乳酸を主成分とするステレオコンプレックス形成可能なポリマーに、結晶核剤として特にリン酸エステル金属塩を用いて、好ましい形態においては、含水珪酸マグネシウム (タルク) とリン酸エステル金属塩とを併用することにより、乳酸系ポリマーの結晶化度を高くすることが可能となる。さらに、この乳酸系ポリマー組成物を金型内にて結晶化処理することにより、耐熱性に優れた成形品が得られる。

【0094】本発明によれば、優れた耐衝撃性及び耐熱性を有する成形品が、成形性良く得られるポリ乳酸系ポリマー組成物が提供され、耐衝撃性に優れる耐熱性ポリ乳酸系ポリマー成形品、及び耐熱性ポリ乳酸系ポリマー成形品の簡便な生産効率の高い製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例及び比較例のDSC測定の降温結晶化ピークのチャートである。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク(参考)
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
5/098		5/098	
5/1575		5/1575	
5/521		5/521	
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
(72)発明者 飛田 悅男	埼玉県さいたま市白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内	30 (72)発明者 奥山 久嗣	京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内
(72)発明者 幸野 俊則	埼玉県さいたま市白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内	35	F ターム(参考) 4F071 AA43 AB26 AC15 AF14 AF22 AF45 AH04 AH05 BB03 BB05 BB06 BC04
(72)発明者 金森 健志	京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内		4F202 AA24A AA24D AB08 AB11 AB16 AR06 CA11 CB01 CN01
(72)発明者 浦山 裕司	京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内	40	4F206 AA24A AA24D AB08 AB11 AB16 AR06 JA07 JF01 JF02 JN43
			4J002 CF181 DJ007 DJ047 EW046 GG01 GG02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.